E. SALKOWSKI,

PRACTICUM

DER

PHYSIOLOGISCHEN UND PATHOLOGISCHEN

CHEMIE



Recensions-Exemplar

W. D. Halliburton

PRACTICUM

DER

PHYSIOLOGISCHEN UND PATHOLOGISCHEN

CHEMIE

NEBST EINER

ANLEITUNG ZUR ANORGANISCHEN ANALYSE FÜR MEDICINER

VON

DR. E. SALKOWSKI,

PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT UND VORSTEHER DES CHEMISCHEN LABORATORIUMS
DES PATHOLOGISCHEN INSTITUTS ZU BERLIN.

MIT 10 ABBILDUNGEN IM TEXT UND 1 SPECTRALTAFEL IN BUNTDRUCK.

BERLIN 1893.

VERLAG VON AUGUST HIRSCHWALD.

NW. UNTER DEN LINDEN 68.

Herrn Geheimen Medicinalrath

PROF. DR. RUDOLF VIRCHOW

in Verehrung und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Inhalt.

Erklärung einiger Abkürzungen.

cm = Centimeter.
mm = Millimeter.
l = Liter.
ccm = Cubikcentimeter.
g = Gramm.
mg = Milligramm.

Vorwort.

Das vorliegende Buch ist hervorgegangen aus einer vor einer Reihe von Jahren von mir verfassten, als Manuscript gedruckten Anleitung zur anorganischen Analyse und geschriebenen tabellarischen Uebersichten, welche von den Laboranten benutzt bezw. abgeschrieben wurden. Beide Theile liegen hier in einer etwas erweiterten Form vor.

Der anorganische Theil beansprucht nicht, etwas von der üblichen Anleitung zur anorganischen Analyse wesentlich Abweichendes zu bieten. Die anorganische Analyse ist so ausgebildet, dass der Gang derselben in den Grundzügen allgemein feststeht; für einzelne specielle Zwecke sind allerdings mehrere Methoden neben einander in Gebrauch; der Umstand, dass dieses Sachverhältniss seit langen Jahren besteht und die eine Methode die andere nicht zu verdrängen vermocht hat, zeigt, dass keiner derselben ein entscheidender Vorzug vor der anderen eingeräumt werden kann; für diese Fälle ist diejenige Methode gewählt worden, welche an die Geschicklichkeit des Arbeitenden geringere Anforderungen stellt. Die anorganische Analyse ist hauptsächlich darum in das Buch aufgenommen worden, weil die Uebungen in derselben meines Erachtens eine unentbehrliche Grundlage für alles chemische Arbeiten — auch für den Mediciner bilden und dem Zuhörer nicht zugemuthet werden sollte, für dieselbe noch ein besonderes Buch anzuschaffen. Mehr, als sonst üblich ist in der vorliegenden Anleitung zur anorganischen Ana-

lyse das didaktische Moment der analytischen Uebungen berücksichtigt worden. Abweichend ist ferner die Behandlung der sogenannten „Vorprüfungen“. Einmal ist der Umfang derselben erheblich reducirt. Die Vorprüfungen ergeben dem, welcher bereits über ein erhebliches Maass chemischer Kenntnisse verfügt, unschätzbare Fingerzeige, der Anfänger vermag dagegen die Ergebnisse derselben meistens nicht zu deuten, oder er zieht selbst falsche Schlüsse aus denselben, welche ihn zu vorgefassten irrthümlichen Meinungen bringen. Ferner lasse ich, abweichend von dem sonst Ueblichen, die Vorprüfungen erst nach Feststellung der Löslichkeitsverhältnisse anstellen; dadurch werden die Schlussfolgerungen wesentlich erleichtert.

Der zweite Theil soll zum Nachschlagen in zweifelhaften Fällen dienen, zu Wiederholungen und zur Ausfüllung etwaiger Arbeitspausen. Ein systematisches Durcharbeiten der Reactionen der Metalle und Säuren hat nach meinen Erfahrungen wenig Werth. Es wirkt ungemein ermüdend und der Lernende hat — Ausnahmen zugegeben — keinen Gewinn davon, die Reactionen prägen sich dem Gedächtniss nicht ein.

Mehr als über den anorganischen Theil habe ich über den physiologisch-chemischen zu sagen.

Zunächst möchte ich betonen, dass das Buch ein durchaus elementares sein soll, möglichst wenig voraussetzt, und dass es den Zweck verfolgt, dem Laboranten den Lehrer, soweit dieses eben möglich ist, zu ersetzen. Von diesem Gesichtspunkt aus erscheint die Breite der Darstellung in den ersten Kapiteln verständlich und gerechtfertigt. Von diesem Standpunkt aus ist es auch erklärlich, dass die Darstellung und Untersuchung mehrerer wichtiger Körper, wie die des Nucleins und der Nucleinsäure, wenngleich sich Hinweise auf dieselben an manchen Stellen des Buches finden, nicht Aufnahme gefunden haben: sie sind für den Anfänger zu schwierig. Andere Körper sind fortgeblieben, weil sie zu bedeutende Quantitäten von

Untersuchungsmaterial erfordern und die Arbeit zu sehr ins Grosse geht; aus diesem Grunde fehlen z. B. die Xanthinkörper des Harns.

Meine Idee war ursprünglich, dass jeder Laborant bei der Bearbeitung eines bestimmten Untersuchungsobjectes alles das durchmachen soll, was in den einzelnen Kapiteln angeführt ist. Ueber diesen ersten Plan bin ich allerdings an einigen Stellen hinausgegangen, meine ursprüngliche Absicht wird sich in Folge dessen nicht durchweg durchführen lassen, vielmehr wird dem Lehrer überlassen bleiben müssen, was er in den einzelnen Kapiteln für wichtig, was für weniger wichtig hält. Namentlich sind die quantitativen Bestimmungen nur für Denjenigen berechnet, der sich eingehender mit der Sache zu beschäftigen beabsichtigt. Dieses geht auch schon aus der kurzen Fassung der Beschreibung hervor. Ebenso wird nicht jeder Mediciner Zeit genug haben, sämmtliche Kapitel durchzuarbeiten.

Man kann verschiedener Ansicht darüber sein, was einen grösseren Nutzen gewährt, die eingehende Durcharbeitung nur einiger Kapitel, oder die weniger gründliche einer grösseren Zahl. Dass das erstere Verfahren einen grösseren Gewinn für die chemische Ausbildung gewährt, namentlich für die Fähigkeit, selbständig zu arbeiten, ist nicht zweifelhaft. Aber man darf doch auch nicht aus den Augen lassen, dass die practische Beschäftigung mit der physiologischen und pathologischen Chemie für den Mediciner auch nach einer anderen Seite hin bedeutungsvoll ist. Wer einmal aus einem Organ oder einer Flüssigkeit des Körpers die einzelnen Bestandtheile selbst isolirt und die wesentlichsten Eigenschaften dieser selbst festgestellt hat, hat von der Zusammensetzung derselben eine ganz andere Vorstellung, als Derjenige, an welchem die Objecte nur bei der Vorlesung von Weitem vorübergewandert sind oder der sie gar, was auch nicht selten vorkommt, nur aus Büchern kennt. Die chemische Unter-

suchung der Organe und Flüssigkeiten des Körpers soll dem Mediciner eine gewisse Summe positiver Kenntnisse und Vorstellungen übermitteln, nicht nur seine Fähigkeit, chemisch zu arbeiten, ausbilden. Von diesem Standpunkt aus darf man die Zahl der durchzuarbeitenden Untersuchungsobjecte auch wiederum nicht zu klein bemessen.

Alle diese Erörterungen haben freilich so lange geringeres Interesse, als doch nur ein nicht sehr grosser Theil der Mediciner practisch chemisch arbeitet. Hoffentlich ist die Zeit, da sich dieses ändert, nicht allzufern; freilich wird es dazu noch erheblicher staatlicher Aufwendungen bedürfen, nicht allein in Bezug auf Ausrüstung von Arbeitsplätzen, sondern auch in Bezug auf Hülfskräfte für den Unterricht, deren Anzahl in einem für Mediciner bestimmten Laboratorium weit grösser bemessen werden muss, als in einem für Chemiker bestimmten.

Was die Reihenfolge der Untersuchungsobjecte betrifft, so ist sie an sich ziemlich irrelevant. Ich pflege mit dem Kapitel „Milch“ beginnen zu lassen, einerseits, weil diesem Gegenstand erfahrungsgemäss in der Regel ein grösseres Interesse entgegengebracht wird, andererseits weil so der Arbeitende gleich am Anfang Repräsentanten einer jeden der drei grossen Gruppen der Nährstoffe kennen lernt; allerdings muss zugegeben werden, dass die Untersuchung der Milch mehr Schwierigkeiten bietet, wie manche andere.

Naturgemäss habe ich auch in dem vorliegenden Buche das Kapitel Milch vorangestellt, dasselbe ist als „erstes“ Kapitel erklärlicherweise etwas umfangreicher ausgefallen; ich würde anempfehlen, wenigstens für die ersten Kapitel die von mir gewählte Reihenfolge beizubehalten.

Für die Wahl der Methoden sind verschiedene Gesichtspunkte massgebend gewesen: leichte Ausführbarkeit und geringer Kostenaufwand standen dabei im Vordergrund. Aus letzterem Grunde ist auch die Quantität der

Untersuchungsobjecte nicht grösser gewählt worden, als mir unbedingt nöthig schien. Mit wenigen Ausnahmen habe ich alle angegebenen qualitativen Methoden nochmals ad hoc durchgeprüft. Dies war schon aus dem Grunde erforderlich, weil sich nur so die Zahlenangaben für die Quantität der Lösungsmittel und sonstigen Reagentien bei den einzelnen Darstellungen gewinnen liessen, welche man fast durchweg angegeben finden wird. Ob ich in diesem Punkt Beifall finden werde, ist mir allerdings zweifelhaft. Wenn man Methoden für Anfänger beschreibt, befindet man sich in einem schwierigen Dilemma; zu genaue Angaben verleiten nur zu leicht zu einer gedankenlosen mechanischen Ausführung der Vorschrift und ein grosser Theil des Nutzens der Arbeit geht damit verloren. Andererseits führt eine weniger genaue Beschreibung häufig zu Zeitverlust und Vergeudung von Material. Dass es mir überall gelungen sei, zwischen dem Zuviel und Zuwenig die richtige Mitte zu treffen, wage ich kaum zu hoffen.

Endlich wird der Leser noch eine Inconsequenz in der Anführung von Namen und Quellen finden. Auch diese habe ich zu rechtfertigen. Namen für Methoden habe ich mitunter fortlassen müssen, weil die Methode nicht genau in der vom Autor angegebenen, sondern in einer etwas veränderten Form oder mit kleinen Abänderungen beschrieben ist und ich befürchten musste, dass der betreffende Autor die Urheberschaft der ein wenig modificirten Methode ablehnen würde; ich hoffe übrigens, dass man manche Abänderungen der gewohnten Methoden nicht allein als solche, sondern auch als Verbesserungen anerkennen wird. — Citate sind namentlich da angeführt worden, wo die Methode von besonderer Wichtigkeit oder noch nicht allgemein anerkannt ist, oder endlich, wo der Gegenstand nach Plan und Anlage des Buches nur kurz behandelt werden konnte; in diesem Falle, um dem Leser, der sich für den Gegenstand interessirt, behülflich zu sein.

Dass das Buch nicht die Absicht hat, ausführliche Hand- und Lehrbücher zu ersetzen, wie z. B. das Handbuch von Hoppe-Seyler, oder mit diesen in Concurrenz zu treten, brauchte ich eigentlich nicht zu sagen, dennoch scheint es mir zweckmässig, dieses nochmals hervorzuheben, um der Beurtheilung von falschen Voraussetzungen aus vorzubeugen.

E. Salkowski.

I.

Anleitung zur qualitativen Analyse anorganischer Verbindungen.

Einleitung.

Die qualitative Analyse soll uns Auskunft geben über die chemische Zusammensetzung einer jeden beliebigen zur Untersuchung vorliegenden anorganischen Substanz. Diese Auskunft ist im Allgemeinen nicht als eine genügende anzusehen, wenn sie nur besagt, welche Elemente in der Substanz vorhanden sind, in der bei Weitem grössten Mehrzahl der Fälle ist es vielmehr auch erforderlich, festzustellen, ob diese Elemente als solche vorliegen oder in Verbindung mit einander und wenn letzteres der Fall, so ist die Natur dieser Verbindung zu ermitteln. Wir würden z. B. sehr wenig über die Natur einer Verbindung oder eines Substanzgemisches wissen, wenn wir durch die Analyse nur erfahren würden, dass in ihr Schwefel enthalten ist, da dieser Schwefel in den allerverschiedensten Formen, als Schwefel, Schwefelmetall, unterschwefligsaures Salz, schweflige Säure oder ein Salz derselben, Schwefelsäure oder ein Salz derselben vorhanden sein kann. Es gilt also auch die Natur dieser Verbindung festzustellen. Da die meisten häufiger vorkommenden Verbindungen entweder den Character einer Säure oder einer Base oder eines Salzes haben, so läuft in der überwiegenden Mehr-

zahl der Fälle die Untersuchung auf die Auffindung einer Base (Metalles) oder einer Säure resp. beider hinaus, welche natürlich auch in mehrfacher Anzahl vorhanden sein können. Es ist dabei aber nicht zu übersehen, dass auch Elemente als solche Objecte der Untersuchung sein können, auf die Anwesenheit derselben also zu achten ist.

Die Zahl der bekannten anorganischen Verbindungen ist nun eine so grosse, dass es fast unmöglich wäre, dieselben alle in einem Analysengange zu berücksichtigen. Ein solches Unternehmen würde aber auch ganz überflüssig sein, da viele derselben niemals in einem Naturobject vorkommen und die Untersuchung auf die seltener vorkommenden nur unter Verhältnissen erforderlich ist, in denen man Grund hat, ihre Anwesenheit zu vermuthen und gleichzeitig Grund hat, die Untersuchung nach allen anderen Richtungen hin einzuschränken. Ein Analysengang, welcher sämmtliche überhaupt bekannten Verbindungen berücksichtigte, würde somit auch keinen Zweck haben.

Für den Anfänger haben die analytischen Uebungen ausser der Erlernung der Analyse noch einen anderen Zweck: sie sollen ihn mit den chemischen Operationen und den am häufigsten vorkommenden chemischen Verbindungen bekannt machen und diejenigen Eigenschaften in ihm zur Entwicklung bringen, resp. ausbilden, welche für chemische Arbeiten jeglicher Art unbedingt erforderlich sind. Die Anleitung zur Analyse kann also ohne Schaden eine grosse Reihe chemischer Verbindungen unberücksichtigt lassen. Naturgemäss lässt sich für den Mediciner die Zahl der zu berücksichtigenden Verbindungen noch etwas weiter beschränken, da für ihn der Hauptzweck bei den Uebungen in der anorganischen Analyse in der Gewöhnung an chemisches Arbeiten und Denken zu sehen ist. Der in Folgendem ausgeführte Gang berücksichtigt folgende Metalle[1]: Arsen, Antimon, Zinn,

---

1) In den Hauptzügen stimmen alle Analysengänge überein,

Kupfer, Silber, Blei, Wismuth, Quecksilber, Zink, Aluminium, Eisen, Mangan, Chrom, Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, Ammonium und folgende Säuren: Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, unterschweflige Säure, schweflige Säure, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Borsäure, Chromsäure, Ferrocyanwasserstoffsäure, Chlorsäure, Jodwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure. Es ist ausserdem noch auf das Vorkommen einzelner Elemente in freier Form Rücksicht genommen worden.

I. Systematischer Gang der qualitativen Analyse.

Die zur Untersuchung vorliegende Substanz kann entweder ein fester Körper oder eine Flüssigkeit sein. Scheinbar ist der letztere Fall der einfachere, da bei ihm eine nothwendige vorbereitende Operation: „Die Auflösung der zu untersuchenden Substanz" in Fortfall kommt, thatsächlich aber ist er nicht der einfachere, da bei Flüssigkeiten auf eine Anzahl von Möglichkeiten Rücksicht zu nehmen ist, welche bei festen Körpern nicht bestehen. Es soll daher mit der Untersuchung fester Körper begonnen werden.

A. Die zu untersuchende Substanz ist ein fester Körper.

In jedem Falle muss die Substanz in Lösung gebracht werden, es handelt sich also in erster Linie um Feststellung der Löslichkeit. Man erhitzt eine Probe der Substanz im Reagensglas mit Wasser:

a) sie löst sich vollständig oder nahezu vollständig (bis auf eine unbedeutende Trübung). Man löst dann etwa die Hälfte der zur Verfügung stehenden resp. zur Analyse bestimmten Quantität in Wasser auf (im

---

nur in den Einzelheiten finden sich Differenzen; ohne grosse Schwierigkeiten würden sich dem hier benutzten Gange noch einige weitere Metalle einfügen lassen, namentlich Gold, Platin, Cadmium, Kobalt. Nickel.

Reagensglas, Schale oder Kolben etc.) und untersucht die Lösung nach dem weiter unten (S. 5) angegebenen Gang für die in Wasser löslichen Substanzen auf Metalle. Leichte Trübungen der Lösung können vernachlässigt werden, jedoch muss dieselbe, falls sie getrübt ist, filtrirt werden;

b) sie löst sich anscheinend nicht. Man filtrirt ab und verdampft die Lösung auf dem Wasserbad. Bleibt dabei kein Rückstand, hat sich also nichts gelöst, so kann man nunmehr dazu übergehen, die Substanz mit Säuren zu behandeln. Bleibt aber beim Verdampfen ein Rückstand, so muss die ganze zur Analyse bestimmte Quantität der Substanz (mit Reservirung eines Theiles derselben) mit Wasser erhitzt und filtrirt werden. Die Lösung wird dann nach dem Gange für die in Wasser löslichen Substanzen untersucht, ein Theil auf Metalle, ein anderer auf Säuren; zu letzterem Zwecke wird die Lösung durch Eindampfen concentrirt ev. bis zur Trockne[1]).

Von dem in Wasser unlöslichen Rückstand resp. von der ursprünglichen Substanz, falls Wasser Nichts löst, sucht man Proben durch Säuren zu lösen und zwar versucht man zuerst immer die Substanz durch Erwärmen mit Salzsäure zu lösen, anfangs mit verdünnter, dann mit stärkerer; wenn dieses nicht gelingt, wird eine neue Probe mit Salpetersäure erwärmt, führt auch dieses nicht zum Ziel, mit Salpeter-Salzsäure (Gemisch von 3 Theilen Salzsäure und 1 Theil Salpetersäure).

Diejenige Säure, welche sich am geeignetsten erwiesen hat, benutzt man zur Lösung der Hälfte der Substanz. Ein etwa bleibender Rückstand wird abfiltrirt, ausgewaschen und zur weiteren Untersuchung aufbewahrt. Der Gang der Analyse ist etwas verschieden, je nachdem es sich um eine in Wasser oder eine in Säure lösliche Substanz handelt.

---

1) Die Untersuchung auf Säuren kann oft auch direct an der Substanz ausgeführt werden, ohne vorherige Behandlung mit Wasser.

I. Untersuchung von in Wasser löslichen Verbindungen.

Bevor man zur eigentlichen Untersuchung schreitet, ist es in jedem Fall zweckmässig, gewisse orientirende Versuche vorzunehmen, durch welche oft viel Arbeit gespart wird, sog. „Vorprüfungen“:

1. Man erhitzt eine Probe der ursprünglichen Substanz im Glühröhrchen[1]) zuerst gelind, dann stärker: verflüchtigt sie sich vollständig aus dem unteren Theile desselben, so kann nur Oxalsäure, oxalsaures Ammon, Ammonsalze anorganischer Säuren, Quecksilberverbindungen vorhanden sein, allenfalls auch arsenige Säure, doch ist diese in Wasser sehr wenig löslich[2]).

2. Man löst eine Probe der ursprünglichen Substanz in wenig Wasser unter Erwärmen im Reagensglas, setzt Natronlauge hinzu und erhitzt: bei Gegenwart von Ammonsalzen entwickelt sich Ammoniak, kenntlich an den Geruch, Bläuung von feuchtem Lacmuspapier (an die Mündung des Glases gehalten), Bildung von Nebeln an einem mit Salzsäure benetzten Glasstab (an die Mündung gehalten), Schwärzung eines mit salpetersaurer Quecksilberoxydullösung befeuchteten Fliesspapierstreifens (Bildung von salpetersaurem Diquecksilberamin $NO_3(NH_2Hg_2)$.

3. Man prüft die Reaction der wässerigen Lösung. Ist dieselbe stark alkalisch und trübt sich die Lösung an der Luft, stärker bei Einwirkung von Kohlensäure, so sind die Hydroxyde von Baryum, Strontium, Calcium vorhanden; ist sie stark alkalisch und tritt bei Zusatz von Salzsäure

---

1) Röhrchen von etwa 9 cm Länge und 6—7 mm lichtem Durchmesser, auf einer Seite rund zugeschmolzen.

2) Auf arsenigsaures Ammon (Ammoniumarsenit), Aluminiumchlorid und manche andere sublimirbare Verbindungen ist dabei nicht Rücksicht genommen.

Aufbrausen ein, so rührt die alkalische Reaction von kohlensauren Alkali her[1]).

Aufsuchung der Metalle (Basen).

Die Aufsuchung der Metalle beruht im Allgemeinen darauf, dass man auf die Lösungen gewisse Reagentien einwirken lässt, welche aus der Lösung einer Anzahl von Metallen unlösliche Verbindungen ausfällen, aus der Lösung anderer nicht. Man nennt diese Reagentien daher „Gruppenreagentien", die Reactionen „Gruppenreactionen". Hat man auf diesem Wege ermittelt, dass die vorhandenen Metalle in eine bestimmte Gruppe gehören, und die betreffende Gruppe isolirt, so handelt es sich nunmehr um die Erkennung der einzelnen Metalle innerhalb dieser Gruppe. Dies geschieht gleichfalls durch Zusatz bestimmter Agentien, welche auf die Metalle der betreffenden Gruppe in bestimmter Weise einwirken, entweder Niederschläge oder auffällige Farbenveränderungen der Lösung bewirken. Diese Reactionen sind entweder specifische, d. h. sie kommen einzig einem bestimmten Metall zu, so z. B. die blaue Färbung, welche eine verdünnte Lösung eines Kupfersalzes bei Zusatz von Ammon annimmt, oder sind an sich nicht specifisch, sondern nur darum specifisch, weil vorher die Zugehörigkeit des Metalls zu einer bestimmten Gruppe festgestellt worden war: so giebt Schwefelsäure mit Bleisalzen einen

1) In Lösungen von Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat können nur Metalle der Gruppe II a vorhanden sein. Die Gegenwart von zweifach kohlensaurem Natron sowie die Gegenwart von Natronhydrat neben dem kohlensauren Natron, die sich auf qualitativem Wege nicht feststellen lässt, erweitert den Kreis der möglichen Metalle sehr erheblich: es kann dann auch Kupfer (Spuren von Erdalkalien) sowie andererseits Blei, Zink, Aluminium vorhanden sein. — Enthält die Substanz ausser dem kohlensauren Natron auch Ammonsalze, so können auch Kupfer, Zink, Silber, Eisen als Oxydulverbindung (nicht Manganoxydul), Magnesium vorhanden sein. Man thut dann am besten, den Gang ganz durchzumachen.

unlöslichen weissen Niederschlag von Bleisulfat, ebenso aber auch mit Baryumsalzen. Hat man nun aber festgestellt, dass das Metall, in dessen Lösung Schwefelsäure diesen Niederschlag bewirkt, durch Schwefelwasserstoff fällbar ist resp. hat man es vorher durch diese Fällung isolirt und dann wieder gelöst, so beweist jetzt der Niederschlag, den Schwefelsäure in der salpetersauren Lösung hervorruft, unbedingt Blei. Der bei der Analyse eingeschlagene Gang wird so gewissermassen zu einem zweiten Erkennungsmittel, einer zweiten Reaction. Das Metall ist dann eben nicht nur durch seine Fällbarkeit durch Schwefelsäure characterisirt, sondern gleichzeitig auch durch die Fällbarkeit durch Schwefelwasserstoff. Ein solches Metall kann nur Blei sein[1]). Nicht immer aber ist die Erkennung des Metalls innerhalb der Gruppe durch eine Reaction direct möglich, es bedarf vielmehr oft noch einer Trennung innerhalb der „Gruppe“ oder einer Entfernung eines Metalls aus der Lösung, ehe die über Anwesenheit oder Abwesenheit des Metalls entscheidende Reaction angestellt werden kann.

Als Fällungsmittel zur Gruppenbildung werden der Reihe nach angewendet: Salzsäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak + Schwefelammonium (bei Gegenwart von Chlorammonium resp. Zusatz, wenn solches nicht ausreichend vorhanden), Ammoniumcarbonat. Der Zusatz „der Reihe nach“ ist dahin zu verstehen, dass das folgende Reagens immer zu dem Filtrat von der Fällung[2]), welche das vorhergehende bewirkt hatte, hinzu-

---

1) Schwefelsaures Silber, welches noch in Betracht kommen könnte, ist löslich in heissem Wasser.

2) Es fragt sich, ob auch die Waschwässer mit zur Analyse genommen werden sollen. Im Allgemeinen genügt es, das erste Waschwasser hinzuzunehmen; unter Umständen, wenn der Niederschlag sehr wenig Flüssigkeit zurückhält, ist auch dieses nicht einmal nöthig. Unter Umständen muss dagegen auch das zweite, selbst

gesetzt wird. Es ist darnach ohne Weiteres einleuchtend, wie wichtig es ist, dass jedes zugesetzte Reagens seine Wirkung voll thut: es muss stets in einem gewissen Ueberschuss vorhanden sein. Freilich darf der Ueberschuss nicht zu gross sein, da hierdurch die Analyse sehr erschwert werden kann. „Ueberschuss" bedeutet also nicht etwa schlechtweg „grosse Quantität", sondern, wenn die Vorschrift z. B. lautet: „man setzt Ammoniak im Ueberschuss hinzu", so heisst das: „man setzt soviel Ammoniak hinzu, dass nach gutem Durchrühren der Mischung freies Ammoniak nachweisbar ist". Wie wichtig das „völlige Ausfällen" ist, erhellt aus nachstehendem Beispiel. Man habe eine Lösung eines Bleisalzes vor sich, man leitet zur Fällung des Blei's Schwefelwasserstoff ein, jedoch in unzureichender Quantität, filtrirt ab und versetzt das Filtrat mit Ammoniak + Schwefelammonium, es entsteht auf's Neue ein schwarzer Niederschlag, es ist danach scheinbar ein Metall der Gruppe III vorhanden, während es sich thatsächlich nur um Reste von Blei handelt, welche der Fällung durch Schwefelwasserstoff entgangen sind. Es ist daher Regel, bei der Gruppenbildung sich stets davon zu überzeugen, dass das Reagens im Ueberschuss vorhanden ist.

Die Metalle ordnen sich nach Massgabe der angewendeten Fällungsmittel in folgende Gruppen:

Gruppe I durch Salzsäure als Chloride fällbare Metalle, Silber (Ag), Quecksilber (Hg) in seinen Oxydulverbindungen, allenfalls auch Blei (Pb), „Silbergruppe".

Gruppe II durch Schwefelwasserstoff als Schwefelverbindungen fällbare Metalle, und zwar

Gruppe IIa Metalle, deren Schwefelverbindungen unter Bildung löslicher Sulfosalze in Schwefelammon löslich sind: Arsen (As), Zinn (St), Antimon (Sb). „Arsengruppe".

---

dritte Waschwasser hinzugenommen werden. Die Flüssigkeit muss dann durch Eindampfen concentrirt werden.

Gruppe IIb Metalle, deren Schwefelverbindungen in Schwefelammon nicht löslich sind: Quecksilber (Hg), Blei (Pb), [Silber (Ag)], Kupfer (Cu), Wismuth (Bi): „Kupfergruppe“.

Gruppe III Metalle, die nicht durch Schwefelwasserstoff, wohl aber durch Ammoniak + Schwefelammonium fällbar sind: Zink (Zn), Aluminium (Al), Mangan (Mn), Eisen (Fe), Chrom (Cr): „Eisengruppe“. Von diesen Metallen fallen Aluminium und Chrom als Hydroxyde (Oxydhydrate) aus, die übrigen als Schwefelverbindungen. Der Grund, warum diese Metalle nicht durch Schwefelwasserstoff fällbar sind, liegt darin, dass ihre Schwefelverbindungen resp. Hydroxyde sehr leicht in Säuren löslich sind[1]).

Gruppe IV Metalle, die weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammon, wohl aber durch Ammoniumcarbonat als Carbonate fällbar sind: Baryum (Ba), Strontium (Sr), Calcium (Ca): „Calciumgruppe“.

Gruppe V Metalle, die durch keines der genannten Fällungsmittel fällbar sind: Magnesium (Mg), Kalium (K), Natrium (Na), Ammonium (NH_4): „Alkaliengruppe“.

Als allgemein gültige Regeln sind ausser der des völligen Ausfällens noch zu beachten:

1. Man sorge stets durch gutes Umrühren für eine völlige Mischung des Reagens mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, prüfe dann erst die Reaction etc. Diese Regel wird erfahrungsgemäss sehr oft nicht beachtet und führt zu Fehlern.

2. Fällungen, Niederschläge, dürfen stets erst dann weiter untersucht werden, wenn sie gründlich gewaschen sind (im Allgemeinen 3 Mal). Ist der Niederschlag sehr

---

1) Eines dieser Metalle, das Zink, kann bei ungenügendem Säurezusatz auch durch Schwefelwasserstoff gefällt werden.

voluminös, so dauert das Waschen auf dem Filter sehr lange; man thut dann gut, den Niederschlag mit Hülfe der Spritzflasche in eine Schale oder Becherglas zu bringen, mit Wasser gut durchzurühren, absetzen zu lassen, das Wasser abzugiessen etc. (Waschen durch Decantiren); schliesslich wird der Niederschlag wieder auf das Filter gebracht. Die Nothwendigkeit des gründlichen Waschens bedarf keiner Auseinandersetzung.

3. Man urtheile nicht zu schnell über Vorhandensein oder Nichtvorhandensein eines Metalls, wenn sich dasselbe durch eine Fällungsreaction zu erkennen geben soll. Das gilt namentlich für den Nachweis der einzelnen Metalle innerhalb der Gruppe. Bei Anwesenheit geringer Quantitäten vollziehen sich die Reactionen nicht momentan, sondern erfordern eine gewisse Zeit. Bei negativem Ausfall können auch Controllversuche von Nutzen sein, insofern sie zeigen, dass alle Bedingungen für den positiven Ausfall der Reaction richtig getroffen sind.

4. Bezüglich des Gebrauches der Filter ist Folgendes zu bemerken: Das Filter muss möglichst rund geschnitten sein, etwas kleiner, als der zu benutzende Trichter, sodass der obere Rand desselben etwa $^3/_4$ bis 1 cm vom Trichterrande entfernt bleibt. Das Filter muss glatt anliegen. Dieses ist am leichtesten zu erreichen, wenn der Trichter richtig ist, d. h. einen körperlichen Winkel von 60^0 bildet, jedoch auch ausführbar, wenn der Winkel ein anderer ist, und zwar dadurch, dass man das Filter entsprechend faltet. Das Filter soll endlich dem Trichter womöglich überall glatt anliegen. Diese Forderung ist nur erfüllbar, wenn der Trichter ganz gleichmässig gearbeitet ist, einen richtigen Kegel darstellt. Ist das nicht der Fall, so sorge man dafür, dass das Filter wenigstens an seinem oberen Rande dem Trichter ganz glatt anliegt, so dass in keinem Fall etwas von dem Niederschlag zwischen Filter und Trichter gelangen kann. Das Giessen von Flüssigkeiten geschieht in der Regel am Glasstab.

Dass bei allen chemischen Operationen — analytischen, wie präparativen — äusserste Sauberkeit nach jeder Richtung hin ein wichtiges Erforderniss ist, bedarf keiner Auseinandersetzung, kann aber nicht genug betont werden. In diese Kategorie gehört z. Th. auch die Regel, zum Auffangen des Waschwassers, auch wenn dasselbe zunächst nicht mehr gebraucht wird, stets reine Gefässe zu verwenden. Man muss mit der Möglichkeit rechnen, dass das Waschwasser doch noch gebraucht werden könnte und dass das Filter reissen könnte.

Der Gang der Untersuchung gestaltet sich danach folgendermassen:

Man verdünnt die durch Lösen der Sübstanz in Wasser erhaltene Lösung resp. die Hälfte der zur Untersuchung übergebenen Flüssigkeit auf annähernd 100 ccm und setzt 8—10 Tropfen Salzsäure hinzu [1]). Die dadurch entstehende Fällung enthält Gruppe I [2]). Man filtrirt ab und leitet in die Lösung Schwefelwasserstoff ein; falls durch Zusatz von Salzsäure keine Fällung entstand, unterbleibt natürlich das Filtriren; dasselbe gilt auch für die folgenden Gruppen. Man leitet so lange Schwefelwasserstoff in langsamem Strom ein, bis alles dadurch Fällbare vollständig ausgefällt ist. Dies giebt sich dadurch zu erkennen, dass der Niederschlag sich nach einigem Umrühren absetzt und die Flüssigkeit auch nach dem Abblasen der über derselben befindlichen Luftschicht deutlich nach Schwefelwasserstoff riecht. Um ganz sicher zu gehen, filtrirt man aber in jedem Fall eine Probe ab und prüft das Filtrat auf Gegen-

---

1) Falls die Lösung oder die Flüssigkeit alkalisch reagirt, neutralisirt man sie zuerst mit Salzsäure und setzt dann die angegebene Quantität Salzsäure hinzu.

2) Es ist indessen, besonders bei der Untersuchung von Flüssigkeiten, auch auf die Möglichkeit Rücksicht zu nehmen, dass Metalle der Gruppe II a, namentlich als Schwefelmetalle, ausfallen, wenn die Flüssigkeit alkalisch reagirte.

wart von freiem Schwefelwasserstoff, am einfachsten durch Zusatz einiger Tropfen Kupfersulfatlösung oder Bleilösung: es muss eine schwärzliche Färbung entstehen, ist das nicht der Fall, so leitet man noch mehr Schwefelwasserstoff ein. Der durch Schwefelwasserstoff bewirkte Niederschlag besteht aus Gruppe II. Entsteht durch Schwefelwasserstoff keine Fällung, so ist Gruppe II nicht vorhanden. Es kann indessen vorkommen, dass der Niederschlag sich nicht gut absetzt, sondern äusserst feinflockig suspendirt bleibt. Das kann dann der Fall sein, wenn nur Gruppe II a vorhanden ist (sog. colloidaler Zustand der Schwefelmetalle). Dann pflegt der Niederschlag filtrirbar zu werden, wenn man die Mischung erwärmt und event. noch etwas Salzsäure hinzufügt oder im äussersten Nothfall ausserdem noch Kochsalzlösung. Die Untersuchung auf Natrium muss dann in einer besonderen Probe ausgeführt werden.

Ist die Gruppe II nicht vorhanden, so bleibt die Flüssigkeit beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in den meisten Fällen klar und unverändert, es kann aber vorkommen, dass sie sich milchig trübt und sich allmälig ein weisser Niederschlag ausscheidet. Verschwindet diese Trübung resp. Niederschlag in einer abgenommenen Probe durch weiteren Zusatz von Salzsäure (sehr selten), so besteht er aus Schwefelzink, man säuert dann die ganze Mischung stärker an, verschwindet er dagegen nicht (der häufigere Fall), so besteht er aus Schwefel. Diese Trübung durch Schwefel tritt dann ein, wenn die zu untersuchende Substanz ein Eisenoxydsalz oder Chromsäure resp. lösliche chromsaure Salze enthält. In beiden Fällen sieht die Lösung der zu untersuchenden Substanz gelb aus und in beiden Fällen tritt eine Farbenveränderung ein. Im ersteren Falle wird die Flüssigkeit heller, im zweiten grünlich. Die Ausscheidung von Schwefel beruht auf der Oxydation von Schwefelwasserstoff unter Reduction des Eisenoxydsalzes zu Eisenoxydulsalz bezw. der Chromsäure zu Chromoxyd. Die Trübung resp. der Niederschlag kann auch einen doppelten Grund haben, sowohl Schwefelzink als Schwefel, dann beobachtet man bei Zusatz von Salzsäure zu einer Probe merkliche Aufhellung; man setzt dann gleichfalls zu der ganzen Quantität noch Salzsäure hinzu.

Wie man die einzelnen Gruppenniederschläge zur Er-

kennung der in ihnen enthaltenen Metalle weiter zu behandeln hat, wird weiter unten im Zusammenhang erörtert werden.

Das Filtrat von Gruppe II[1])

versetzt man zuerst mit etwa 10 ccm (halbes Reagensglas) Chlorammoniumlösung, dann unter Umrühren mit soviel Ammoniak, dass die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt, endlich mit Schwefelammonium, der entstehende Niederschlag besteht aus Gruppe III. Ob genügend Schwefelammon hinzugefügt war, giebt sich an einer abfiltrirten Probe zu erkennen: das Filtrat muss mit einigen Tropfen Kupfersulfatlösung versetzt, eine schwärzliche oder bräunliche Mischung geben. Man filtrirt den Niederschlag ab und wäscht ihn aus.

Das Filtrat von Gruppe III

versetzt man mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat und erwärmt. Der entstehende Niederschlag besteht aus Gruppe IV[2]). Ist die Quantität des Filtrates von Gruppe III indessen sehr gross, so können kleine Quantitäten von IV wohl ungefällt bleiben. Ebenso ist der directe Zusatz von Ammoniak + Ammoniumcarbonat nur zulässig, wenn das Filtrat klar ist; wenn es durch Schwefel getrübt ist, lässt sich oft schwer ein Urtheil darüber gewinnen, ob durch Ammoniumcarbonat ein Niederschlag entsteht oder nicht. In beiden Fällen muss man die Flüssigkeit stark eindampfen und den ausgeschiedenen Schwefel durch Filtriren zu entfernen suchen. Der Niederschlag (Grüppe IV) wird abfiltrirt und ausgewaschen.

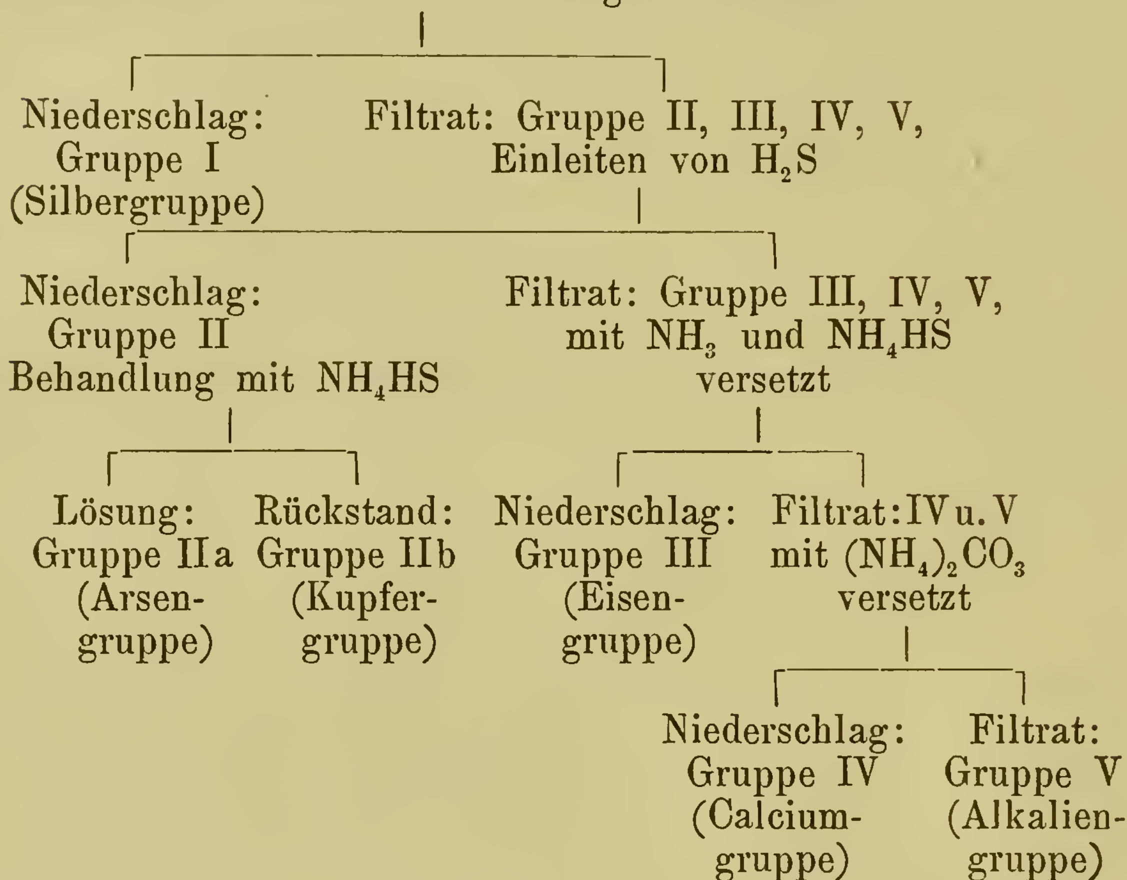
---

1) Resp. die Lösung selbst, wenn durch Schwefelwasserstoff kein Niederschlag entstand.

2) Falls Aluminium vorhanden ist, scheidet sich häufig an dieser Stelle noch etwas Aluminiumhydroxyd flockig aus.

Das Filtrat von Gruppe IV enthält die Gruppe V.

Das beigedruckte Schema dient zur Verdeutlichung der einzelnen Operationen.



Nachdem man die vorhandenen Metalle in bestimmte Gruppen zerlegt hat, handelt es sich nun um die Erkennung der Metalle selbst innerhalb der Gruppe[1]).

Behandlung der Gruppe I Ag, Hg, Pb.

Der Niederschlag kann enthalten Chlorsilber, Quecksilberchlorid, allenfalls auch Chorblei.

Man wäscht den Niederschlag gut aus, stösst das Filter durch, spritzt den Niederschlag in ein Kölbchen, erhitzt in diesem zum Sieden und filtrirt.

a) Filtrat. In einen Theil desselben leitet man

1) Natürlich kann die Untersuchung der ausgewaschenen Gruppenniederschläge auch zwischendurch ausgeführt werden.

Schwefelwasserstoff ein: Schwärzung durch Schwefelblei PbS, zu einem anderen setzt man etwas verdünnte Schwefelsäure: weisser Niederschlag von Bleisulfat $PbSO_4$. Pb

b) Den Niederschlag spritzt man mit wenig Wasser wiederum in ein Kölbchen, setzt Ammoniak hinzu, schüttelt gut durch, filtrirt.

α) Das Filtrat trübt sich beim Ansäuern mit Salpetersäure unter Ausscheidung von Chlorsilber Ag Cl: Silber,

β) Der Niederschlag schwärzt sich durch die Be- Ag
handlung mit Ammon, falls Quecksilber vorhanden war, unter Bildung von Diquecksilber- Hg
amidochlorid NH_2Hg_2Cl. Zur Bestätigung löst man den Niederschlag in ein wenig Salpetersalzsäure (Gemisch von 3 Theilen Salzsäure, 1 Th. Salpetersäure) und tropft die Lösung in eine frisch bereitete Lösung von Zinnchlorür (ein Stückchen Stanniol in Salzsäure im Reagensglas unter Erhitzen gelöst, filtrirt), grauer Niederschlag von Quecksilber oder weisser von Quecksilberchlorür Hg_2Cl_2.

Behandlung der Gruppe II.

Man entnimmt von dem gut ausgewaschenen Niederschlag eine Probe mit dem Glasstab, führt denselben in ein Reagensglas ein, spritzt den Niederschlag mit Wasser in das Reagensglas, setzt etwas Ammoniak und wenige Tropfen gelblichen Schwefelammons hinzu und erwärmt einige Zeit unter vielfachem Schütteln, ohne zu kochen.

Das Verhalten des Niederschlages dabei kann nun verschieden sein und danach richtet sich das weitere Verfahren:

α) Der Niederschlag löst sich vollständig auf. Dann ist nur Gruppe IIa vorhanden. „Arsengruppe“.

β) Der Niederschlag löst sich nicht. Dann ist sicher Gruppe IIb vorhanden, es kann aber auch ausserdem noch IIa vorhanden sein. In diesem Falle verändert sich meistens die Farbe des Niederschlages durch die Digestion mit Schwefelammonium in merklicher Weise, doch gewährt dieses keinen sicheren Anhalt.

Zur Entscheidung darüber, ob ausser IIb auch IIa vorhanden ist, filtrirt man die Probe ab und säuert mit Salzsäure an. Entsteht dadurch eine weisse milchige Trübung, so ist nur Gruppe IIb vorhanden, entsteht dagegen eine gelbliche Trübung, die sich allmälig, wenigstens theilweise und namentlich beim Schütteln zu gelben oder orangefarbenen oder bräunlichen Flocken zusammenballt, so ist ausser Gruppe IIb auch Gruppe IIa vorhanden. Es sind danach drei Fälle zu unterscheiden: 1. es ist nur IIa vorhanden; 2. es ist nur IIb vorhanden; 3. es ist IIa und IIb vorhanden, oder es ist wenigstens möglicherweise neben IIb auch IIa vorhanden —, die im Folgenden nach einander abgehandelt werden. Das Urtheil darüber, welcher Fall vorliegt, ist nicht immer ganz leicht. Hat man zu viel Schwefelammonium angewendet oder war das Schwefelammonium sehr stark gelblich (enthielt es viel Polysulfuret in Lösung), so kann die Ausscheidung von Schwefel so stark sein, dass sie die Schwefelmetalle der Gruppe IIa verdeckt. Andererseits kommt es auch vor, dass die durch Zusatz von Salzsäure bewirkte milchige Trübung nicht weiss, sondern bräunlich aussieht, ohne dass Gruppe IIa vorhanden ist. Dies ist dann der Fall, wenn die Substanz Kupfer enthält und rührt davon her, dass Schwefelkupfer in Schwefelammon nicht ganz unlöslich ist. Wenn die bräunliche Färbung von Schwefelkupfer herrührt, wird die Flüssigkeit beim Erhitzen im Reagensglas heller und es scheiden sich auf der Oberfläche derselben schwärzliche Flocken aus, ausserdem färbt sich die Lösung einer kleinen

Probe der ursprünglichen Substanz bei Zusatz von Ammon intensiv blau.

Immerhin kann man in manchen Fällen zweifelhaft bleiben, ob neben IIb auch Gruppe IIa vorhanden ist. In diesem Falle thut man stets gut, so zu verfahren, als ob IIa vorhanden wäre, damit die wichtige Arsengruppe auf keinen Fall übersehen wird.

Erster Fall: Es ist nur Gruppe IIa vorhanden.

Behandlung des Niederschlages II a As, St, Sb.

Man stösst das Filter durch und spritzt den Niederschlag mit nicht zu viel Wasser in ein Kölbchen, setzt Ammoniumcarbonat in Substanz in nicht zu geringer Quantität hinzu, schüttelt einige Zeit zur Lösung des Ammoniumcarbonats und filtrirt: a) Filtrat, b) Rückstand.

a) Das Filtrat säuert man mit Salzsäure an (die Flüssigkeit schäumt stark auf, die Salzsäure muss daher allmälig unter starkem Rühren zugesetzt werden). Bei Gegenwart von Arsen entsteht ein gelber Niederschlag von Schwefelarsen, Arsensulfür As_2S_3. Entsteht dabei kein As Niederschlag, so leitet man noch etwas Schwefelwasserstoff ein, wodurch die Abscheidung befördert wird; entsteht auch hierbei kein Niederschlag, so ist Arsen nicht vorhanden. Um zu bestätigen, dass ein entstehender gelber Niederschlag in der That Schwefelarsen ist, verfährt man folgendermassen:

Der Niederschlag wird auf einem kleinen Filter möglichst vollständig gesammelt und so lange ausgewaschen, bis eine Probe des Filtrats sich auf Zusatz von Silbernitratlösung nicht mehr trübt, dann in ein Schälchen gespritzt, auf dem Wasserbad völlig zur Trockne verdampft. Den Rückstand übergiesst man unter fortgesetztem Erhitzen mit einigen Ccm. starker (rauchender) Salpetersäure (ca. 1,48 spec. Gew.). Es erfolgt eine ziemlich stürmische

Reaction: unter reichlicher Entwickelung rother Dämpfe wird das Schwefelarsen gespalten und das Arsen zu Arsensäure AsO_4H_3 oxydirt (daneben entsteht auch Schwefelsäure, es kann auch ein Theil des Arsens nur bis zu arseniger Säure oxydirt werden). Man setzt das Erhitzen auf dem Wasserbad fort, bis alle Salpetersäure verjagt ist, übergiesst den Rückstand mit einigen Ccm Wasser, rührt gut um, filtrirt und wäscht ein wenig nach. Das Filtrat theilt man in 2 Hälften.

1. Die eine Hälfte erwärmt man mit etwas Calciumcarbonat (die Mischung darf nicht merklich sauer reagiren) und filtrirt[1]). Das Filtrat versetzt man mit Silbernitrat: röthlicher Niederschlag von arsensauren Silber AsO_4Ag_3, der sich sowohl in Ammon, als auch in Salpetersäure löst. Ueberschichtet man das Filtrat vorsichtig mit Silbernitratlösung, statt durchzuschütteln, so bildet sich an der Berührungsgrenze beider Flüssigkeiten ein sehr charakteristischer röthlicher Hauch. Derselbe kommt auch zur Beobachtung, wenn man das arsensaure Silber durch Ammonzusatz in Lösung bringt und dann die Flüssigkeit vorsichtig mit Salpetersäure versetzt.
2. Die zweite Hälfte versetzt man mit einigen Ccm verdünnter Schwefelsäure und dampft auf dem Wasserbad ein zur Verjagung der letzten Spur von Salpetersäure. Diese Lösung wird im Marsh-schen Apparat geprüft. Die völlige Entfernung der Salpetersäure ist nothwendig, weil sie die Erkennung des Arsens im Marsh'schen Apparat stört.

b) Der Rückstand auf dem Filter, welchen das

1) Statt dessen kann man auch mit einigen Tropfen Ammon überneutralisiren und das überschüssige Ammon auf dem Wasserbad verjagen.

Ammoniumcarbonat ungelöst gelassen hat, braucht nicht weiter untersucht zu werden, wenn er sehr unbedeutend (Kupferspuren) oder von gelblich-weisser Farbe ist. In diesem Falle besteht er nur aus Schwefel ev. mit Spuren von Schwefelarsen (Bestätigung durch Erhitzen einer Probe auf dem Porzellandeckel: vollständige Verflüchtigung).

Im anderen Falle ist er auf Antimon und Zinn zu untersuchen. Zu dem Zweck befreit man den Rückstand durch Auswaschen von anhängendem Ammoniumcarbonat, breitet das Filter zur Entfernung des Ueberschusses von Wasser auf Filtrirpapier aus, bringt den Niederschlag in ein Kölbchen oder Reagensglas, übergiesst mit rauchender Salzsäure und erhitzt anfangs gelind, dann stärker bis zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs (im Nothfall wird das Filter mit erhitzt); man filtrirt und befreit das Filtrat durch Eindampfen in Schälchen auf dem Wasserbad von dem grössten Theil der Salzsäure, legt dann ein Zinkstäbchen hinein: auf demselben schlagen sich Antimon und Zinn als schwammige Masse nieder [1]). Man nimmt das Zinkstäbchen aus der Flüssigkeit heraus, spritzt es ab, entfernt den grössten Theil des gebildeten Chlorzinks durch Aufgiessen von Wasser und Abgiessen und erhitzt die ausgeschiedenen Metalle mit Salzsäure, welche Zinn auflöst, Antimon ungelöst lässt.

Zur Bestätigung des Zinns bringt man in die filtrirte Lösung einige Tropfen Quecksilberchloridlösung: graue Ausscheidung (von Quecksilber) oder weisse (von Quecksilberchlorür Hg_2Cl_2) beweist die Anwesenheit von Zinn. Sn

Das ungelöste Metall löst man in ein wenig Salpeter-Salzsäure, alkalisirt die Lösung mit Natronlauge, setzt dann Weinsäure bis zur sauren Reaction hinzu und

---

1) Ein Theil des Antimons geht dabei jedoch verloren unter Bildung von entweichendem Antimonwasserstoff. Die Reaction muss wegen dieser Bildung von Antimonwasserstoff unter dem Abzug (Digestorium) vorgenommen werden.

leitet Schwefelwasserstoff ein: orangerother Niederschlag von Schwefelantimon, Antimonsulfid Sb_2S_5 beweist
Sb Antimon.

Zweiter Fall: Es ist nur Gruppe IIb vorhanden.

Behandlung des Niederschlages II b Pb, Cu, Bi, Hg.

Man spritzt den Niederschlag in ein Schälchen, lässt ihn absetzen und entfernt den grössten Theil des Wassers durch Abgiessen; man setzt Salpetersäure hinzu (etwa $^1/_3$ Reagensglas oder bei grösserer Menge Niederschlag mehr) und erhitzt entweder direct im Schälchen oder in einem Kölbchen zum Sieden. Die Schwefelmetalle lösen sich auf unter Bildung von Nitraten, es bleibt jedoch stets ein Rückstand. Zu langes Erhitzen ist zu vermeiden, weil sich alsdann Schwefelsäure bildet, welche Blei, wenn solches vorhanden, als Bleisulfat ausfällt und dem Nachweis entzieht. Man filtrirt nach dem Erkalten und bewahrt den Rückstand auf.

Das Filtrat darf nur eine ganz geringe Trübung zeigen; meistens gelingt es, dieses durch wiederholtes Filtriren zu erreichen; gelingt es so nicht, so kocht man einige Zeit ev. nach Zusatz von Wasser. Dabei verflüchtigt sich der Schwefel, von welchem die Trübung hauptsächlich herrührt und die Lösung wird hinreichend klar.

Man versetzt die Lösung mit etwa $^1/_3$ des Volumens verdünnter Schwefelsäure, erwärmt etwas und lässt 10 Minuten stehen: weisser Niederschlag (von Bleisulfat $PbSO_4$)
Pb beweist Blei. Zur Bestätigung dient die Löslichkeit des Bleisulfats in essigsaurem Ammon. Man giesst die Flüssigkeit, die noch auf Wismuth und Kupfer zu untersuchen ist, in ein Schälchen ab, wäscht das schwefelsaure Blei durch Decantiren, übergiesst den Rückstand mit etwas Ammoniumacetatlösung (erhalten durch Ansäuern von einigen Ccm Ammoniak mit Essigsäure) schüttelt durch: der Niederschlag löst sich beim Schütteln klar auf. Die

Lösung giebt auf Zusatz von Kaliumchromat gelbes chromsaures Blei.

Die Ausscheidung des Blei's auf diesem Wege ist nie vollständig, sie muss aber vollständig sein, weil sonst beim weiteren Gange Wismuth vorgetäuscht werden könnte. Zur Vervollständigung dampft man die vom schwefelsaurem Blei abgegossene Flüssigkeit zur Entfernung der Salpetersäure ein, setzt, wenn nöthig, etwas Wasser und verdünnte Schwefelsäure hinzu, filtrirt von dem ausgeschiedenen schwefelsauren Blei ab und übersättigt des Filtrat mit Ammoniak. Blaufärbung desselben (Bildung von schwefelsaurem Kupfer-Ammoniak $CuSO_4 + 4NH_3 + H_2O$) beweist Kupfer, flockiger weisser Cu Niederschlag (von Wismuthhydroxyd BiO,OH). Wismuth. Bi

Zur Bestätigung des Kupfers filtrirt man ab, säuert das Filtrat ganz leicht mit Salzsäure an und setzt etwas Ferrocyankaliumlösung hinzu: röthlicher Niederschlag (von Ferrocyankupfer $Cu_2Fe(CN)_6$) oder mindestens röthliche Färbung.

Zur Bestätigung des Wismuths löst man den ausgewaschenen Niederschlag in Salzsäure (durch Aufgiessen von Salzsäure auf das Filter) dampft die Lösung auf dem Wasserbad ein und giesst sie in Wasser ein: weisser Niederschlag (von bas. Chlorwismuth oder Wismuthoxychlorür BiOCl).

Der beim Auflösen der Schwefelmetalle in Salpetersäure bleibende Rückstand hat entweder eine rein gelbe Farbe, dann besteht er nur aus Schwefel[1])

---

1) Bei diesem Schluss ist einige Vorsicht nöthig: Schwefelwasserstoff bildet beim Einleiten in Quecksilberoxydsalzlösungen zuerst einen weissen Niederschlag: Verbindung von Quecksilbersulfid mit dem Quecksilbersalz, welche erst allmälig unter Gelb- und Braunfärbung in schwarzes Quecksilbersulfid übergeht. Der H_2S-Niederschlag kann leicht diese Verbindungen enthalten.

und braucht nicht weiter berücksichtigt zu werden, oder er ist mehr oder weniger dunkel gefärbt. Die Färbung kann von Resten ungelöster Schwefelmetalle herrühren, sie kann aber auch von Schwefelquecksilber abhängen. Jedenfalls muss der Rückstand, falls er gefärbt erscheint, auf Quecksilber untersucht werden. Zu dem Zweck übergiesst man ihn mit etwas Salpeter-Salzsäure und erwärmt, filtrirt. Von der filtrirten Lösung tropft man ein wenig in frisch bereitete Zinnchlorürlösung ein (Stanniol im Reagensglas mit Salzsäure gekocht und filtrirt): grauer Niederschlag (von Quecksilber) oder weisser (von Quecksilberchlorür Hg_2Cl_2)
Hg beweist Quecksilber.

Dritter Fall: Es ist sowohl Gruppe IIa als auch IIb vorhanden resp. es besteht wenigstens die Möglichkeit, dass ausser IIb auch IIa vorhanden ist.

Trennung der Gruppe IIa von IIb.

Man stösst das Filter, auf welchem sich der gut ausgewaschene, durch Schwefelwasserstoff bewirkte Niederschlag befindet, durch, spritzt den Niederschlag in ein Kölbchen, setzt etwas Ammoniak und gelbes Schwefelammon hinzu, erwärmt einige Minuten unter wiederholtem Schütteln, jedoch nicht bis zum Sieden, und filtrirt.

a) Das Filtrat versetzt man unter Umrühren mit Salzsäure bis zur sauren Reaction (starke Entwickelung von Schwefelwasserstoff!), den entstandenen, beim Umschwenken allmälig flockig werdenden, Niederschlag filtrirt man ab und wäscht ihn aus. Derselbe besteht aus Gruppe IIa und ist nun genau so wie diese zu behandeln (siehe oben S. 17).

b) Der in Schwefelammon unlösliche Rückstand wird auf dem Filter ausgewaschen. Derselbe besteht nun

aus Gruppe IIb und ist genau so wie diese zu behandeln (siehe oben S. 20).

Behandlung der Gruppe III Al, Zn, Fe, Mn, Cr.

Man giesst auf das Filter verdünnte Salzsäure (1 : 4), in welcher sich die Schwefelmetalle unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, sowie die Hydroxyde auflösen; man befördert die Auflösung durch Umrühren mit dem Glasstab und stösst schliesslich das Filter durch. Die Lösung versetzt man, unbekümmert um ihre trübe Beschaffenheit (Schwefel) mit etwa $1/_3$ Reagensglas Salpetersäure und dampft auf freiem Feuer ein. Hierdurch wird das in der Lösung vorhandene Eisenoxydulsalz in Eisenoxydsalz übergeführt. Dieses ist nothwendig, weil der Gang der Analyse eine Trennung des Zinks und Aluminiums von Eisen erforderlich macht, diese aber nur möglich ist, wenn sich Eisen als Oxydsalz in der Lösung befindet. Man übersättigt nunmehr mit Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaction, verdünnt, wenn die Masse zu dicklich geworden ist, mit Wasser und erhitzt einige Zeit. Dabei gehen Zink und Aluminium als Oxyde in Lösung, Eisen, Mangan und Chrom bleiben gleichfalls als Oxyde resp. Hydroxyde ungelöst. Man filtrirt.

a) Filtrat.

1. Einen Theil des Filtrats säuert man mit Essigsäure an und leitet Schwefelwasserstoff ein: weisser Niederschlag (von Schwefelzink, Zinksulfid. ZnS) beweist Zink. Zn

2. Einen zweiten Theil säuert man mit Salzsäure an, übersättigt dann wiederum mit Ammon und erwärmt gelind: gelatinöser Niederschlag (von Aluminiumhydroxyd $Al(OH_3)$) beweist Aluminium. Die Ausscheidung beruht Al

darauf, dass das Aluminiumoxyd (Thonerde) zwar in Natron löslich ist, nicht aber in Ammoniak[1][2]).

b) Der unlösliche Rückstand

wird mit Wasser ausgewaschen — wenn seine Quantität erheblich ist, zuerst durch Anrühren mit Wasser und Decantiren — und einzelne Antheile zum Nachweis des Eisens, Mangans und Chroms benutzt. Es ist zweckmässig, den zum Nachweis des Mangans bestimmten Theil nochmals einer gesonderten Waschung zu unterwerfen, so lange bis Proben des Waschwassers, mit Salpetersäure angesäuert, durch Silbernitratlösung nicht mehr getrübt werden, da auch ein sehr geringfügiger Gehalt an Chloriden den Mangannachweis erheblich stört, selbst vereitelt, während für die Reactionen auf Eisen und Chrom die Entfernung der letzten Spuren von Chloriden nicht Bedingung des Gelingens ist.

Der Nachweis der drei Metalle geschieht in folgender Weise:

1. Einen Theil des Rückstandes löst man in Salzsäure und setzt Rhodankalium oder Rhodammonium hinzu: blutrothe Färbung (Eisenrhodanid $Fe(CN)_3$) beweist
Fe Eisen.

2. Einen Theil bringt man in ein Reagensglas, setzt

1) Es kommt mitunter vor, dass die in Natronlauge der Regel nach löslichen Metalloxyde namentlich das Zinkoxyd sich in der stark salzhaltigen Natronlauge nicht lösen. Daraus ergiebt sich die Regel, dass man, falls die erwähnten Metalle nicht gefunden wurden, den ausgewaschenen Rückstand oder wenigstens einen Theil desselben nochmals mit Natronlauge behandelt.

2) Ist die Quantität des alkalischen Filtrats so gering, dass eine Theilung unerwünscht erscheint, so kann man auch die beiden Metalle nach einander nachweisen, und zwar 1. man säuert mit Salzsäure an, alkalisirt mit Ammon: Aluminium; das Filtrat von Aluminiumhydroxyd säuert man mit Essigsäure an und leitet H_2S ein: Zink; oder 2. man säuert mit Essigsäure an, fällt das Zink durch H_2S aus, alkalisirt das Filtrat mit Ammon: Aluminium.

eine Messerspitze Bleisuperoxyd hinzu, dann Salpetersäure, erhitzt zum Sieden und lässt stehen: purpurrothe Färbung (Uebermangansäure MnO_4H?) beweist Mangan. Mn

3. Einen dritten Theil bringt man in ein Porzellanschälchen, erhitzt längere Zeit auf dem Wasserbad, bis der Niederschlag ganz trocken geworden ist, verreibt ihn dann mit dem mehrfachen Volumen Salpetermischung (3 Th. Kaliumnitrat, 1 Th. Natriumcarbonat) und erhitzt im Porzellantiegel zum Schmelzen. Die Schmelze (welche bei Anwesenheit von Chrom gelb, von Mangan grün gefärbt ist) löst man nach dem Erkalten in Wasser, filtrirt, neutralisirt mit Salpetersäure und setzt Bleiacetat hinzu: gelber Niederschlag (von Bleichromat $PbCrO_4$) beweist Chrom. Cr

Behandlung der Gruppe IV Ba, Sr, Ca.

Man spritzt den Niederschlag in ein Schälchen, löst ihn durch Zusatz von Salzsäure und filtrirt. Einen kleinen Theil der Lösung versetzt man mit Calciumsulfatlösung. Entsteht dadurch keine Trübung resp. Niederschlag, auch nicht nach einigem Stehen, so ist nur Calcium vorhanden. Zum Nachweis versetzt man einen anderen Theil der salzsauren Lösung mit Ammoniak und Ammoniumoxalat: weisser Niederschlag (von Calciumoxalat $C_2O_4Ca + H_2O$), der sich nicht in Essigsäure löst, wohl aber in Salzsäure, beweist Calcium. Ist dagegen durch Calciumsulfat eine Trübung entstanden, so muss man auf alle 3 Erdmetalle Rücksicht nehmen. Man dampft die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne oder fast zur Trockne. Den Rückstand übergiesst man mit 90 bis 95procentigem Alkohol, reibt damit gut durch und filtrirt. Chlorbaryum bleibt ungelöst, Chlorstrontium und Chlorcalcium gehen in Lösung. Man filtrirt.

a) Der unlösliche Rückstand

wird mit Alcohol gewaschen. Man prüft den erhaltenen Rückstand, indem man ein Körnchen desselben am Platindraht[1]) in die farblos brennende Bunsen'sche Flamme bringt. Ba Grünfärbung resp. Gelbgrünfärbung beweist Baryum[2]) (Spectralprüfung). Zur Bestätigung löst man einen Theil des Rückstandes in Wasser und setzt zur Lösung Kieselfluorwasserstoffsäure hinzu: unlöslich weisser Niederschlag (von Kieselfluorbaryum $SiFl_6Ba$).

---

1) Die zu den Flammenreactionen benutzten Platindrähte dürfen natürlich an sich die Flammen nicht färben. Man stellt dieses, auch wenn der Draht äusserlich rein erscheint, jedesmal unmittelbar vor dem Gebrauch durch einen Versuch fest. Genügt der Platindraht dieser Anforderung nicht ganz, so genügt bei geringer Verunreinigung Ausglühen in der Flamme event. Gebläseflamme. Ist dadurch die Verunreinigung des Platindrahts nicht zu beseitigen — namentlich Spuren von Baryum, auch von Strontium, sind sehr hartnäckig —, so reinigt man den Draht durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, Abspülen mit Wasser und erneutes Ausglühen. Die Reinigung gelingt so wohl ausnahmslos; es ist indessen zu beachten, dass die Gebläseflamme sich häufig noch merklich grün färbt, wenn dieses die gewöhnliche Flamme nicht mehr thut. Daraus ergiebt sich die Regel, dass man, nachdem man den Draht eine bis einige Minuten im Gebläse geglüht hat, auf's Neue prüft, ob der Draht noch die gewöhnliche Flamme färbt. Dünne Drähte sind leichter zu reinigen, wie dickere.

2) Ist der Gehalt an Strontium irgend erheblich, so enthält die Alkoholfällung auch Strontium, oft in erheblichem Grade. Dies giebt sich dadurch zu erkennen, dass bei Anstellung der Flammenfärbungsprobe auch strichweise rothe Färbung auftritt. Das Chlorstrontium lässt sich dann recht gut von Chlorbaryum dadurch trennen, dass man den alkoholfeuchten Niederschlag trocknet, dann mit einem oder einigen Tröpfchen Wasser ganz wenig anfeuchtet, dann mit einigen bis 10 Ccm Salzsäure (je nach der Quantität des Niederschlages) verreibt und durch ein nicht angefeuchtetes Filter filtrirt; das Filtrat enthält fast nur Strontium, der Rückstand, mit Salzsäure gewaschen, fast nur Baryum. Es ist wohl in jedem Fall gerathen, den in Alkohol unlöslichen Theil noch auf diesem Wege zu untersuchen.

b) Das alkoholische Filtrat

dampft man auf dem Wasserbad zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser, fällt die Lösung auf's Neue mit Ammoniak + Ammoniumcarbonat, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn gut aus, spritzt ihn in ein Schälchen, löst in möglichst wenig Salpetersäure und dampft die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne. Den Rückstand verreibt man mit Alkohol absolutus: Calciumnitrat geht in Lösung, Strontiumnitrat bleibt ungelöst zurück. Man filtrirt.

a) Die Lösung dampft man auf dem Wasserbad ein, löst den Rückstand in Wasser und prüft die Lösung durch Flammenfärbung am Platindraht (gelbrothe Färbung der Flamme) event. auch am Spectralapparat (besonders charakteristisch ist die grüne Linie nahe der Natriumlinie D; das Calciumnitrat hinterlässt am Platindraht sehr bald Calciumoxyd, welches die Flamme nur sehr schwach färbt; eine starke Färbung lässt sich dann wieder hervorrufen, indem man dasselbe mit einer Spur Salzsäure befeuchtet). Die wässerige Lösung versetzt man mit Ammoniak + Ammoniumoxalat: weisser in Essigsäure unlöslicher Niederschlag (von Calciumoxalat $C_2O_4Ca + H_2O$) beweist Calcium. Ca

b) Den Rückstand wäscht man mit Alkohol absolutus aus und prüft ihn durch Flammenfärbung: purpurrothe Färbung der Flamme, event. durch die Spectraluntersuchung. Besonders charakteristisch ist die blaue Linie zwischen den Linien F und G (im blauen Theil des Spectrums). Den Rest löst man in Wasser und versetzt mit Calciumsulfatlösung: weisser Niederschlag von Strontiumsulfat $SrSO_4$ (für Strontium nur beweisend, wenn die Purpurfärbung der Flamme festgestellt ist). Sr

Behandlung der Gruppe V Mg, Na, K, NH_4.

Das Filtrat von Gruppe IV ist noch auf Magnesium, Kalium und Natrium zu untersuchen. Falls dasselbe klar und nicht zu sehr verdünnt ist (das Volumen nicht zu gross ist), kann man es direct auf Magnesium untersuchen, im anderen Falle dampft man es ein und entfernt den Schwefel durch wiederholtes Filtriren.

a) Zur Untersuchung auf Magnesium versetzt man einen Theil der klaren Flüssigkeit, falls sie nicht schon stark alkalisch ist, mit Ammoniak, dann mit Natriumphos-
Mg phat. Bei Anwesenheit grösserer Mengen von Magnesium entsteht sofort ein weisser, nicht deutlich krystallinischer Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat (phosphorsaure Ammon-Magnesia) $MgNH_4PO_4 + 6H_2O$. Ist die Quantität des Magnesiums gering, so bildet sich der Niederschlag nur allmälig, oft erst nach 24 Stunden. Er ist dann stets deutlich krystallinisch. Langsam sich ausscheidende Niederschläge sind nur dann beweisend für Magnesium, wenn sie krystallinisch sind, Spuren von amorphen Ausscheidungen können auch von Resten von Aluminium und der Metalle der Gruppe IV herrühren, welche der Fällung entgangen sind.

b) Den grösseren Theil des Filtrats dampft man zur Untersuchung auf Kalium und Natrium völlig zur Trockne, zuletzt auf dem Sandbad, bringt den Rückstand in einen Tiegel oder auf einen Porzellanscherben und erhitzt so lange auf freier Flamme, bis keine Dämpfe von Ammonsalzen mehr entweichen. Man achte darauf, dass auch an den Rändern kein Ammonsalz mehr haftet, da die vollständige Entfernung Bedingung für den Nachweis des Kaliums ist.

Den Rückstand löst man in einigen Ccm Wasser und filtrirt. Das Filtrat enthält Kalium und Natrium, nebst Spuren von Magnesium. Man dampft dasselbe auf dem

Wasserbad bis auf ein ganz geringes Volumen ein. Einen Tropfen dieser Lösung bringt man am Platindraht in die nicht leuchtend brennende Bunsen'sche Flamme: starke und einige Zeit andauernde Gelbfärbung der Flamme beweist die Anwesenheit von Natrium in der zu unter- Na suchenden Substanz[1]).

Man betrachtet die Flamme durch ein nicht zu dünnes dunkelblau gefärbtes Kobaltglas. Bei Anwesenheit von Kalium erscheint die Flamme purpurroth. Ist nur Kalium vorhanden, so erscheint die Flamme direct rein blauviolett, doch ist dieses bei Analysen im Ganzen selten der Fall, weil sich geringe Verunreinigungen mit Natrium schwer ganz ausschliessen lassen. — Zur Bestätigung bringt man zu dem Rest der Lösung einige Tropfen Platinchlorid: gelber krystallinischer Niederschlag (von Kaliumplatinchlorid $(KCl)_2PtCl_4$) beweist Kalium. K
Erfolgt keine Ausscheidung von Kaliumplatinchlorid, so dampft man die mit Platinchlorid versetzte Lösung auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen ein; auch sehr geringe Quantitäten von Kalium geben sich durch Ausscheidung von Kaliumplatinchlorid nach dem Erkalten zu erkennen.

Auf Ammoniumsalze ist schon in der Vorprüfung untersucht worden.

Aufsuchung der Säuren.

Vorbemerkungen.

1. Wenn die Untersuchung auf Basen (Metalle) die Abwesenheit aller Metalle ergeben hat, auch von Ammonsalzen, so braucht man nur auf Oxalsäure, Borsäure, Ferrocyanwasserstoffsäure und Chromsäure zu untersuchen, da

---

1) Schwache Gelbfärbung beweist natürlich auch Natrium, Spuren von Natrium sind aber eine ausserordentlich häufige und schwer ganz auszuschliessende Verunreinigung der Reagentien resp. der zur Analysenmischung verwendeten Materialien.

nur diese feste Form haben. (Dasselbe ist auch der Fall, wenn sich bei der Untersuchung auf Metalle nur Arsen gefunden hat).

2. Hat man Metalle gefunden, so braucht man nicht in jedem Falle auf sämmtliche Säuren zu untersuchen, welche der Gang berücksichtigt, sondern nur auf diejenigen, welche mit allen gefundenen Metallen lösliche Verbindungen bilden; auf eine Säure, welche auch nur mit einem der gefundenen Metalle eine unlösliche Verbindung bildet, braucht man nicht zu untersuchen. Dadurch wird die Zahl der möglichen Säuren in den meisten Fällen sehr erheblich eingeschränkt und die Untersuchung erleichtert.

3. Die nachfolgenden Vorschriften bezüglich des Nachweises der Säuren werden in den meisten Fällen ausreichend sein, als unbedingt massgebend in allen Fällen sind sie indessen nicht anzusehen. Es kann sich wohl ereignen, dass sie nach Massgabe der gefundenen Basen resp. des gleichzeitigen Vorkommens mehrerer Säuren Modificationen erfordern. Es bedarf daher jedesmal einer besonderen Ueberlegung, ob im gegebenen Falle die gewählte Methode anwendbar ist und ob das mit derselben erhaltene Resultat unbedingt beweisend ist. Allgemein gültige Vorschriften, welche unter allen Umständen zu richtigen Resultaten führen müssen, lassen sich für die Säuren schwerlich aufstellen, da es kaum möglich ist, den Einfluss aller theoretisch möglichen Combinationen im Voraus zu übersehen.

4. Auch für die Säuren macht man zweckmässig einige Vorprüfungen:

a) Man versetzt die wässerige Lösung der Substanz mit Chlorbaryum (oder falls Silber, Blei oder Quecksilberoxydul gefunden war, mit Baryumnitratlösung). Bleibt die Lösuug klar, so ist Kohlensäure, schweflige Säure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Chromsäure ausgeschlossen.

b) Man versetzt die wässerige Lösung der Substanz

mit Silbernitratlösung. Bleibt sie dabei klar, so ist Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, unterschweflige Säure, Salzsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Chromsäure, Ferrocyanwasserstoffsäure, Jodwassersoffsäure, Bromwasserstoffsäure ausgeschlossen.

1. Kohlensäure CO_3H_2 (nur als Anhydrid CO_2 bekannt). Obwohl die Carbonate der meisten Metalle in Wasser unlöslich sind, können doch viele derselben unter Umständen neben löslichen Carbonaten gelöst enthalten sein, man thut deshalb gut, auf Kohlensäure in jedem Falle zu untersuchen.

2. Schweflige Säure SO_3H_2 (nur als Anhydrid SO_2 bekannt) bildet nur mit Alkalien leicht lösliche Verbindungen.

3. Unterschweflige Säure $S_2O_3H_2$ (als freie Säure nicht existenzfähig. Es ist nur auf die unterschwefligsauren Alkalien Rücksicht zu nehmen[1]).

4. Schwefelwasserstoff H_2S als Schwefelmetall ist ausgeschlossen bei Anwesenheit der Gruppen I, IIb und III.

Zur Untersuchung auf die genannten 4 Säuren übergiesst man eine Probe der Substanz im Reagensglas mit einigen Tropfen Wasser und setzt dann Salzsäure hinzu.

1. Aufbrausen deutet auf Kohlensäure (kann jedoch allenfalls auch durch die andern Säuren verursacht sein). Zur Bestätigung hält man einen mit Barytwasser befeuchteten Glasstab in das Reagensglas: das Barytwasser bedeckt sich mit einer Haut von Baryumcarbonat oder man leitet das sich entwickelnde Gas in Kalkwasser (Trübung durch kohlensauren Kalk). CO_2

2. Stechender Geruch deutet auf schweflige Säure. Zur Bestätigung setzt man etwas verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat hinzu: Entfärbung. SO_2

1) Die sonstigen unterschwefligsauren Verbindungen sind nicht alle unlöslich, kommen aber zu selten vor.

3. Tritt stechender Geruch auf unter gleichzeitiger Trübung der Flüssigkeit, so deutet dieses auf unterschwefligsaures Salz. Zur Bestätigung giesst man einige Tropfen der wässerigen Lösung der Substanz in Silbernitratlösung: Bildung von unterschwefligsaurem Silber $S_2O_3Ag_2$ als ein im ersten Moment rein weisser Niederschlag, der unter den Augen des Beobachters gelblich, gelb, gelbbraun, braun, schwarz wird (Bildung von Schwefel-
$S_2O_3H_2$ silber Ag_2S. — $S_2O_3Ag_2 + H_2O = Ag_2S + SO_4H_2$).

Kohlensäure neben schwefliger Säure ist durch Einleiten des Gases in Kalkwasser erkennbar.

4. Geruch nach Schwefelwasserstoff, Schwärzung eines mit Bleiacetatlösung getränkten, dann zwischen Filtrirpapier abgedrückten Fliesspapierstreifens beweist
H_2S Schwefelwasserstoff.

5. Schwefelsäure SO_4H_2 ist ausgeschlossen bei Gegenwart von Blei, Baryum und Strontium. Zur Prüfung säuert man eine Probe der wässerigen Lösung mit Salzsäure an und setzt Chlorbaryumlösung hinzu: weisser in Wasser und Säuren unlöslicher Niederschlag von Baryumsulfat. — Enthält die Substanz Silber, so nimmt man statt Salzsäure und Chlorbaryum Salpetersäure und
SO_4H_2 Baryumnitrat.

6. Salzsäure HCl ist ausgeschlossen bei Anwesenheit von Silber, Quecksilber als Oxydulsalz (Blei). Man säuert eine Probe der wässerigen Lösung mit Salpetersäure an und versetzt sie mit Silbernitrat: weisser, käsiger in Ammon leicht löslicher Niederschlag (von Chlorsilber
HCl AgCl) beweist Salzsäure. Bei Spuren von Salzsäure entstehen nur Trübungen.

7. Salpetersäure NO_3H kann stets zugegen sein. Man löst in einer Probe der wässerigen Lösung der Substanz Ferrosulfat (schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenvitriol) oder schwefelsaures Eisenoxydulammon (vorzuziehen, weil es leichter frei von Oxyd zu halten ist) unter Erwärmen

bis nahe zur Sättigung, filtrirt, wenn nöthig[1]). Die völlig erkaltete Lösung schichtet man vorsichtig auf concentrirte Schwefelsäure (1—2 ccm im Reagensglas), indem man sie an der Wand des schräg gehaltenen Reagensglases herablaufen lässt: brauner Ring an der Berührungsebene beider Flüssigkeiten, der sich bei vorsichtigem Schütteln verbreitert, bei stärkerem Schütteln unter starker Erhitzung der Flüssigkeit verschwindet, beweist Salpetersäure. Die Reaction beruht auf der Reduction der Salpetersäure zu Stickoxyd, welches sich in der Kälte mit brauner Farbe in Ferrosulfatlösung löst, beim Erhitzen entweicht, indem es sich an der Luft zu Untersalpetersäure und salpetriger Säure oxydirt (rothgelbes Gas). Zur Entdeckung von Spuren mehr geeignet: man bringt einige Tropfen der wässerigen Lösung in einige Ccm Diphenylamin-haltiger concentrirter Schwefelsäure: Blaufärbung. NO_3H

8. Phosphorsäure PO_4H_3 ist ausgeschlossen bei Anwesenheit von Gruppe II b, III, IV und Magnesium. Zur Prüfung säuert man eine Probe der wässerigen Lösung mit Essigsäure an oder falls die Lösung an sich sauer reagirt, alkalisirt man zuerst mit Ammon, säuert dann mit Essigsäure an und setzt Uranylnitratlösung hinzu: gelblichweisser Niederschlag von Uranylphosphat (UrO) H_2PO_4; oder: man bringt einige Tropfen der Lösung zu einigen Ccm Ammoniummolybdatlösung: gelber Niederschlag, in Ammon löslich. PO_4H_3

9. Oxalsäure $C_2H_2O_4$ ist ausgeschlossen bei Anwesenheit von Gruppe I, II b, III, IV. Zur Prüfung säuert man die Lösung schwach mit Essigsäure an (resp., wenn sie an sich sauer reagirte, neutralisirt man zuerst mit Ammoniak und säuert dann schwach an) und setzt dann Calciumsulfatlösung hinzu: weisser in Essigsäure unlöslicher Niederschlag (von Calciumoxalat $C_2CaO_4 + H_2O$). $C_2H_2O_4$

10. Borsäure $B(OH)_3$ ist ausgeschlossen bei An-

1) Leichte Trübungen braucht man nicht zu beachten.

wesenheit der Gruppe I, IIb, III, IV und Magnesium. Man mischt eine kleine Quantität der Substanz mit etwas concentrirter Schwefelsäure, dann mit einigen Ccm Alkohol und zündet den Alkohol an: gelbgrüne resp. grüne Flammenfärbung beweist Borsäure [1]; oder: man säuert die Lösung mit Salzsäure an, legt einen Streifen Curcumapapier hinein, sodass er sich nur zur Hälfte in der Mischung befindet und dampft auf dem Wasserbad ein: das Curcumapapier färbt sich röthlichbraun.

$B(OH)_3$

11. Die Prüfung auf Chromsäure CrO_3 [2] ist nur nöthig, wenn die Lösung gelb oder orange gefärbt ist. Man erwärmt eine kleine Quantität der Substanz mit Salzsäure + Alkohol: Grünfärbung durch Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd und Aldehydgeruch (durch Oxydation des Alkohols).

CrO_3

12. Prüfung auf Ferrocyanwasserstoffsäure $FeH_4(CN)_6$. Man säuert mit Salzsäure an und setzt einige Tropfen Eisenchloridlösung hinzu: blauer Niederschlag von Berlinerblau.

$FeH_4(CN)_6$

13. Chlorsäure ClO_3H kann stets vorhanden sein. Man macht zweckmässig eine Vorprüfung, indem man eine Probe der Substanz im Reagensglas mit Salzsäure gelind erwärmt: bei Gegenwart von Chlorsäure tritt ein grüngelbliches Gas und chlorähnlicher Geruch auf (Bildung von Chlor und Unterchlorsäure). Ein mit Indigolösung befeuchtetes Stück Filtrirpapier, an die Mündung des Reagensglases gedrückt, wird schnell entfärbt. Zur Bestätigung dient der Uebergang der Chlorate (chlorsauren Salze) in Chloride beim Erhitzen. Man glüht etwas von der Substanz im Porzellantiegel oder auf einem Porzellanscherben, löst den Rückstand nach dem Erkalten in Wasser, filtrirt, wenn nöthig, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und

---

1) Bei Gegenwart von viel Chloriden kann sich dabei Chloräthyl bilden, das mit einer blaugrün gesäumten Flamme brennt.

2) Das Hydrat CrO_4H_2 ist nicht bekannt.

setzt Silbernitratlösung hinzu: weisser Niederschlag (von Chlorsilber) beweist Chlorsäure. War indessen in der Substanz Salzsäure gefunden, so muss diese vorher entfernt werden (Ausfällung mit Silbernitrat, Filtriren, Eindampfen zur Trockne, Glühen etc.). ClO_3H

14. Jodwasserstoffsäure HJ ist ausgeschlossen bei Gegenwart von Silber, Blei, Quecksilber. Man säuert eine Probe der Lösung mit rauchender Salpetersäure an und schüttelt mit ein wenig Chloroform. Dasselbe nimmt das freiwerdende Jod mit violetter Farbe auf. HJ

15. Bromwasserstoffsäure HBr ist gleichfalls ausgeschlossen bei Gegenwart von Silber, Blei, Quecksilber. Man säuert die Lösung mit Salzsäure an, setzt etwas Chlorwasser hinzu und schüttelt mit ein wenig Chloroform, HBr dasselbe färbt sich durch das freiwerdende Brom gelb. Ist gleichzeitig Jodwasserstoffsäure vorhanden, so färbt sich das Chloroform nicht gelb, sondern violet; schüttelt man es indessen mit tropfenweise zugesetztem Chlorwasser, so wird es bei Gegenwart von Bromwasserstoffsäure gelb, bei Abwesenheit derselben entfärbt.

Die arsenige Säure ist schon bei den Metallen behandelt[1]).

Bezüglich der Frage, ob sich nicht einzelne Säuren gegenseitig ausschliessen oder ob alle gleichzeitig vorhanden sein können, ob man also auf alle diejenigen untersuchen muss, welche nach Massgabe der gefundenen Metalle vorhanden sein können, ist Folgendes zu bemerken:

Als Alkalisalze können wohl alle Säuren gleichzeitig vorhanden sein, mit Ausnahme von Schwefelalkalien, (einschliesslich Schwefelammon) und Chromaten, welche sich gegenseitig zersetzen; sobald man aber zum Zweck des Nachweises Säuren, z. B. Salzsäure, hinzusetzt und da-

1) Arsensäure und Antimonsäure sind im Gange nicht berücksichtigt. Die erstere fällt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff, wenigstens theilweise, als Arsensulfür As_2S_3 (mit Beimischung von Schwefel) aus.

durch die Säuren selbst in Freiheit setzt, können Umsetzungen eintreten. Als ganz inactiv, keiner Umsetzung unter den Bedingungen der Analyse fähig, können von den abgehandelten Säuren eigentlich nur Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure, allenfalls Oxalsäure und Ferrocyanwasserstoffsäure angesehen werden. Alle anderen Säuren sind einer Zersetzung fähig. Die Säuren theilen sich dabei in 2 Kategorien. Sie wirken entweder als Reductionsmittel, indem sie selbst oxydirt werden, oder sie wirken umgekehrt als Oxydationsmittel, indem sie selbst reducirt werden.

In die erste Kategorie gehören:

	Oxydationsproduct
Schweflige Säure[1]	Schwefelsäure
Schwefelwasserstoffsäure	Schwefel (und Pentathionsäure)
Salzsäure	Chlor
Jodwasserstoffsäure	Jod
Bromwasserstoffsäure	Brom

In die zweite Kategorie gehören:

	Reductionsproduct
Salpetersäure	Salpetrige Säure
Chromsäure	Chromoxyd
Chlorsäure	Unterchlorsäure, Chlor (event. Salzsäure).

Die Säuren der ersten Categorie und die Säuren der zweiten Categorie wirken meistens partiell zersetzend auf einander ein, mitunter auch vollständig, sodass eine Säure ganz ausscheidet. So ist die Umsetzung der Chromsäure mit der schwefligen Säure vollständig nach der Formel



$$2(CrO_4H_2) + 3SO_2 = Cr_2(SO_4)_3 + 2H_2O.$$

Ist mehr schweflige Säure vorhanden, als dieser Formel entspricht, so verschwindet die Chromsäure vollständig, ist

1) Die schweflige Säure kann auch umgekehrt oxydirend wirken, jedoch nur auf Schwefelwasserstoff, indem sich aus dem Gemisch Schwefel und Pentathionsäure bildet.

dagegen mehr Chromsäure vorhanden, so verschwindet umgekehrt die schweflige Säure. Ebenso wird Jodwasserstoffsäure vollständig zersetzt. Auf andere oxydirbare Säuren wirkt die Chromsäure nicht so stark oxydirend ein, so bleibt z. B. die Einwirkung auf Salzsäure in verdünnten Lösungen aus. Auf diese Möglichkeit von Zersetzungen ist stets Rücksicht zu nehmen.

II. Untersuchung der nur in Säuren löslichen Substanzen.

Vorprüfung.

1. Man erhitzt eine Probe im Schmelzröhrchen, verflüchtigt sie sich vollständig aus dem unteren Theile des Röhrchens, so kann es sich nur um Quecksilberverbindungen oder arsenige Säure handeln. Bleibt ein Rückstand, so schneidet man das Röhrchen nach dem Erkalten durch, feuchtet den Rückstand mit Wasser an und prüft die Reaction; ist sie alkalisch, so enthält die Substanz Calcium oder Magnesium als Oxyde, Carbonate oder Oxalate.

2. Man erwärmt eine Probe mit Salzsäure, übersättigt mit Natron und erhitzt: Entwicklung von Ammon deutet auf phosphorsaure Ammonmagnesia oder Quecksilberamidverbindungen (flüchtig).

Ist die Lösung der Substanz durch Salzsäure oder Salpetersäure + Salzsäure bewirkt, so fällt die erste Gruppe natürlich fort, jedoch kann trotzdem Blei vorhanden sein, welches sich dann in Gruppe IIb findet.

In jedem Fall muss man die sauren Lösungen vor dem Einleiten von Schwefelwasserstoff stark verdünnen, namentlich die salpetersauren und Königswasser-Lösungen, weil sonst die Metalle der Gruppe II schwer ausfallen und falls Königswasser zur Lösung benutzt war, viel Schwefelwasserstoff unter Ausscheidung von Schwefel zersetzt wird, die Ausfällung also erheblich verzögert wird. —

Treten beim Verdünnen Trübungen oder Ausscheidungen ein, was namentlich bei Antimon, Zinn, Wismuth, Quecksilber vorkommen kann, so brauchen dieselben nicht berücksichtigt zu werden, man leitet vielmehr direkt in die getrübte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff ein. Der Gang der Analyse ist bis Gruppe III derselbe. Von da an aber ein etwas anderer, weil in sauren Lösungen auf die Möglichkeit Rücksicht genommen werden muss, dass die alkalischen Erden und Magnesium in Verbindung mit Phosphorsäure, Borsäure oder Oxalsäure vorhanden sein können und diese dann gleichfalls in die Gruppe III hinein gerathen, während sie eigentlich zu Gruppe IV resp. V gehören.

Zur Erleichterung der Erkennung zerlegt man die Gruppe III zweckmässig in 2 Untergruppen:

IIIa Fällung durch Ammon,

IIIb Fällung durch Schwefelammon.

Der Gang der Analyse ist demnach folgender:

Das Filtrat von Gruppe II (Filtrat von dem durch Schwefelwasserstoff bewirkten Niederschlag) wird zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs in einer Schale eingedampft, dann mit Salpetersäure gekocht um das Eisenoxydul in Oxyd überzuführen. Nach dem Erkalten setzt man Chlorammoniumlösung und Ammoniak bis zur alkalischen Reaction hinzu und filtrirt

a) Das Filtrat enthält nur Zink und Mangan (letzteres unvollständig, ein Theil wird wohl stets mitgefällt);

b) der Niederschlag alle anderen in Betracht kommenden Körper.

a) Das Filtrat wird mit Schwefelammon versetzt und der entstehende Niederschlag so behandelt, wie in dem Gang für die in Wasser löslichen Substanzen bei Gruppe III S. 23 vorgeschrieben ist, wobei man jedoch nur auf Zink und Mangan Rücksicht zu nehmen braucht.

b) Der Niederschlag wird gut ausgewaschen. Der

Gang der Untersuchung desselben ist ein verschiedener, je nachdem alkalische Erden resp. Magnesium in Verbindung mit den genannten Säuren vorhandene sind oder nicht. Es ist ausreichend, wenn man auf die Säuren untersucht, da die Anwesenheit oder Nichtanwesenheit dieser für den Gang der Untersuchung entscheidend ist. Man hat zu prüfen auf Phosphorsäure, Oxalsäure, Borsäure.

1. Zur Prüfung auf Phosphorsäure löst man eine kleine Probe des Niederschlags in Salpetersäure und stellt die Reaction mit molybdänsaurem Ammon an.

2. Zur Prüfung auf Oxalsäure und Borsäure kocht man eine Probe der Substanz einige Zeit mit Natriumcarbonatlösung: dabei gehen Oxalsäure und Borsäure in die alkalische Lösung über. Man filtrirt. Im Filtrat erkennt man die Oxalsäure durch Ansäuern mit Essigsäure und Zusatz von Calciumsulfatlösung (oder Chlorcalcium), die Borsäure durch schwaches Ansäuern mit Salzsäure und Verdampfen mit Curcumapapier (siehe die Untersuchung auf Säuren der in Wasser löslichen Substanzen). Je nachdem nun eine dieser Säuren gefunden ist (oder mehrere) oder nicht, ist der weitere Gang verschieden.

Erster Fall: Es ist keine der Säuren vorhanden.

> Die Untersuchung des Niederschlages erfolgt genau so, wie es für den durch Schwefelammon verursachten Niederschlag bei dem Gang der in Wasser löslichen Substanzen S. 23 vorgeschrieben ist.

Zweiter Fall: Es ist eine oder mehrere der Säuren vorhanden.

> Die weitere Untersuchung erfordert, dass die Säuren eliminirt werden. Das geschieht in verschiedener Weise.

a) Es ist nur Oxalsäure oder Borsäure oder beide zugleich vorhanden.

Man kocht den Niederschlag längere Zeit mit Natriumcarbonatlösung, filtrirt, wäscht aus, löst den Niederschlag

durch Aufgiessen von verdünnter Salzsäure (1 Th. Salzsäure, 3 Th. Wasser) auf das Filter und fällt die Lösung mit Ammon: Der Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen, dann mit Natronlauge erhitzt und nach dem Gange für in Wasser lösliche Substanzen (für Gruppe III) behandelt, das Filtrat von der Ammonfällung enthält Gruppe IV und V resp. von dieser Magnesium. Die Untersuchung auf Alkalien ist überflüssig.

b) Es ist Phosphorsäure vorhanden.

Man löst den Niederschlag in Salpetersäure, setzt etwas rauchende Salpetersäure hinzu, erhitzt und trägt in die Lösung Stanniol (Zinn) ein, welches unter heftiger Reaction zu Zinnoxyd oxydirt wird, indem es gleichzeitig die Phosphorsäure bindet. Man prüft von Zeit zu Zeit die Flüssigkeit auf Phosphorsäure und setzt das Eintragen von Zinn unter Erhitzen so lange fort, bis die Flüssigkeit vollkommen frei ist von Phosphorsäure. Hierzu ist meistens ziemlich viel Zinn erforderlich. Man filtrirt, entfernt den grössten Theil der überschüssigen Salpetersäure durch Verdampfen, übersättigt dann mit kohlensaurem Natron. Der Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen, in Salzsäure gelöst und so verfahren, wie oben bei der Oxalsäure angegeben ist, d. h. mit Ammon gefällt etc.

c) Es ist gleichzeitig Phosphorsäure und eine der beiden anderen Säuren oder beide zugleich vorhanden.

Man entfernt zuerst die Phosphorsäure, wie oben angegeben, und verfährt auch im Uebrigen ebenso, nur mit dem Unterschied, dass man nicht allein mit kohlensaurem Natron alkalisirt, sondern längere Zeit damit kocht, wie es bei Oxalsäure und Borsäure angegeben ist, um auch diese Säuren zu entfernen. Der ausgewaschene Niederschlag wird wiederum in Salzsäure gelöst, mit Ammon gefällt etc. Die Untersuchung auf Alkalien kann, wenn die Substanz vorher gründlich mit Wasser ausgezogen war, unterlassen werden.

Untersuchung auf Säuren.

Vorbemerkungen.

1. Bei der Untersuchung auf Säuren sind nur diejenigen Verbindungen zu berücksichtigen, welche in Wasser unlöslich sind (Tabelle darüber in Fresenius: Qualit. Analyse)[1].

2. Was die Anwendung der folgenden Vorschriften betrifft, so gilt darüber dasselbe, was in dem gleichen Abschnitt der wasserlöslichen Substanzen gesagt ist.

1. Zur Untersuchung auf Kohlensäure, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff (Schwefelmetalle) übergiesst man mit Salzsäure und verfährt im Uebrigen, wie bei den in Wasser löslichen Verbindungen. CO_2, SO_2 H_2S

2. Zur Untersuchung auf Schwefelsäure erhitzt man eine Probe der Substanz mit Salzsäure oder Salpetersäure, filtrirt, verdünnt und versetzt die Lösung mit Chlorbaryum resp. Baryumnitrat. SO_4H_2

3. Zur Untersuchung auf Salzsäure erhitzt man mit verdünnter Salpetersäure, filtrirt, verdünnt das Filtrat und prüft es mit Silbernitrat. Enthielt die Substanz Quecksilber, so erhitzt man eine Probe der Substanz mit Natriumcarbonatlösung oder Natronlauge, filtrirt, säuert mit Salpetersäure an und versetzt mit Silbernitrat. HCl

4. Salpetersäure kann in Form basischer Salze vorhanden sein, namentlich als bas. salpetersaures Wismuth, bas. salpetersaures Blei oder Quecksilber, auch als salpeters. Diquecksilberamin (Mercur. solub. Hahnemannii). Man kocht eine Probe mit Natronlauge, filtrirt und prüft das Filtrat auf Salpetersäure. NO_3H

5. Zur Untersuchung auf Phosphorsäure prüft man die salpetersaure oder (salzsaure) ev. filtrirte Lösung mit molybdänsaurem Ammon. PO_4H_3

---

1) Auch die Bemerkungen bei der Untersuchung der in Wasser löslichen Substanzen auf Säuren (S. 30 u. ff.) geben genügenden Anhalt.

6. Zur Untersuchung auf Oxalsäure zieht man eine Probe der Substanz mit Salzsäure aus, übersättigt stark mit Natriumcarbonat, kocht einige Zeit, filtrirt, säuert das

$C_2H_2O_4$ Filtrat mit Essigsäure an und versetzt mit Calciumsulfat.

7. Zur Untersuchung auf Borsäure dient dasselbe

$B(OH)_3$ Verfahren wie bei wässerigen Lösungen[1]).

CrO_3 8. Zur Untersuchung auf Chromsäure kocht man eine Probe mit Salzsäure und Alkohol: Grünfärbung.

9. Zur Untersuchung auf Jodwasserstoffsäure und

HJ u. HBr Bromwasserstoffsäure löst man die Substanz in Salzsäure und verfährt wie gewöhnlich; ist sie jedoch in Salzsäure unlöslich, so mischt man sie mit dem mehrfachen Volumen einer Mischung aus gleichen Theilen Natriumcarbonat und Salpeter und schmilzt das Gemisch im Porzellantiegel. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in Wasser und filtrirt. Das Filtrat enthält Jod und Brom als Alkalisalze und ist in der gewöhnlichen Weise zu untersuchen.

III. Untersuchung von in Wasser und Säuren unlöslichen Substanzen.

Es kommen hauptsächlich folgende Substanzen in Betracht: Schwefel, Kohle, Zinnsäure, Antimonsäure, Chlorsilber, Chlorblei, Bleisulfat; Aluminiumoxyd, Eisenoxyd, Chromoxyd, Baryumsulfat, Strontiumsulfat, Calciumsulfat, Kieselsäure und Silicate.

Schwefel giebt sich beim Erhitzen der Substanz zu erkennen durch eigenthümlichen Geruch und durch Verbrennen ev. mit blauer Flamme unter Bildung von

---

1) Enthält die Substanz Kupfer oder Baryumverbindungen, so kann eine Grünfärbung der Flamme auch durch diese verursacht werden, ohne dass Borsäure vorhanden ist. Man thut gut, diese vorher zu beseitigen (Kochen der Substanz mit Natriumcarbonatlösung, welche die Borsäure aufnimmt).

schwefliger Säure. Erhitzt man eine Probe im Schmelzröhrchen, so giebt sie braunen Dampf und es sublimirt Schwefel. Kohle ist zu vermuthen, wenn die Substanz sehr dunkel gefärbt ist: sie giebt sich zu erkennen, wenn man kleine Antheile der Substanz in schmelzenden Kalisalpeter (im Tiegel) einträgt: Verbrennung unter Feuererscheinung, Graphit verbrennt dabei allerdings nicht.

Im Uebrigen ist folgender Gang einzuschlagen:

Man verreibt die Substanz zu einem möglichst feinen Pulver, mischt sie in der Reibschale möglichst sorgfältig mit dem 3- bis 4fachen Volumen kohlensaurem Natron-Kali (Gemisch gleicher Theile von entwässertem kohlensaurem Natron und Kali) erhitzt das Gemisch im Porzellantiegel zum Schmelzen und hält es etwa 20 Minuten im geschmolzenen Zustand. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in Wasser gelöst und filtrirt, das Filtrat enthält die Säuren, jedoch ist auch auf Metalle der Gruppe IIa, auf Blei und Aluminium in demselben Rücksicht zu nehmen[1][2], der ausgewaschene Rückstand enthält die Metalle, er ist in Säure zu lösen[3], die verdünnte Lösung aber nach dem Gange für die in Wasser löslichen Substanzen zu untersuchen, weil er Phosphorsäure, Borsäure oder Oxalsäure nicht enthalten kann. Enthält die Sub-

1) Bei Gegenwart von Chromoxyd kann ein Theil oxydirt werden und als chromsaures Alkali in Lösung gehen (gelbe Farbe).

2) Zweckmässig bringt man vorher zur Untersuchung auf diese Metalle die Kieselsäure zur Abscheidung: Ansäuern eines Theiles der alkalischen Lösung mit Salzsäure, Verdampfen zur Trockne, Erhitzen des Rückstandes bis 110°, Befeuchten mit Salzsäure, nach einer halben Stunde Zusatz von Wasser, Erwärmen: Rückstand Kieselsäure, Filtrat ist nach dem Gang für die in Wasser löslichen Substanzen auf die genannten Metalle zu untersuchen.

3) Löst sich der Rückstand nicht vollständig in Säure, so behandelt man den Rest so, wie es im folgenden Abschnitt „Untersuchung von regulinischen Metallen“ für den in Salpetersäure unlöslichen Rückstand angegeben ist.

stanz Kohle, so verbrennt dieselbe mehr oder weniger vollständig. (Reductionswirkung der Kohle in manchen Fällen.)

B. Es liegt eine Flüssigkeit zur Analyse vor.

Man beachte zunächst den Geruch.

I. Die Flüssigkeit hat einen ausgeprägten Geruch. — Es kann vorhanden sein:

1. Freies Ammon. — Charakteristischer Geruch, alkalische Reaction, Bläuung eines befeuchteten rothen Lacmuspapiers über der Flüssigkeit event. bei gelindem Erwärmen, Bildung von Nebeln mit Salzsäure, Schwärzung eines mit Mercuronitrat (salpetersaurem Quecksilberoxydul) getränkten Filtrirpapierstreifens. Hinterlässt eine Probe, auf einem Uhrglas auf dem Wasserbad verdampft, keinen merklichen Rückstand, so ist nur freies Ammon vorhanden.

2. Ammoniumcarbonatlösung. Dieselben Kriterien, ausserdem noch Aufbrausen bei Zusatz von Salzsäure.

3. Freies Chlor. Charakteristischer Geruch. Bleichung eines Lacmuspapierstreifens, der in das Reagensglas geschoben wird. Bei Zusatz von etwas Jodkaliumlösung Braunfärbung, Chloroform dann damit geschüttelt, färbt sich violet.

4. Freies Brom. Ebenso wie bei 3. Ein wenig Chloroform mit der Flüssigkeit geschüttelt, färbt sich gelb durch Aufnahme von Brom.

5. Freier Schwefelwasserstoff. Charakteristischer Geruch. Schwärzung von Bleipapier. Alle Metalle der Gruppe I und II sind ausgeschlossen, auch III, falls die Flüssigkeit nicht stark sauer reagirt.

6. Schwefelammonium resp. Schwefelalkali. Dieselben Kriterien wie bei 5, ausserdem alkalische Reaction und schwarze Fällung bei Zusatz eines Eisenoxydul-

salzes. Alle Metalle der Gruppe I, II b und III sind ausgeschlossen, dagegen können II a, IV und V vorhanden sein.

II. Die Flüssigkeit zeigt keinen ausgeprägten Geruch.

a) Sie reagirt stark sauer.

Es ist Rücksicht zu nehmen auf:

1. Freie Salzsäure. Man setzt zu einer Probe einige Tropfen Silbernitrat: weisser Niederschlag von Chlorsilber, in Salpetersäure unlöslich, löslich in Ammoniak. Verdünnte Methylvioletlösung wird beim Zutropfen entfärbt resp. grün gefärbt.

2. Freie Salpetersäure. Salpetersäurereaction und dasselbe Verhalten zu Methylviolet oder auch Erwärmen mit einem Stückchen Federfahne oder Wollfaden: Gelbfärbung desselben. Der herausgenommene und abgewaschene Wollfaden oder Federfahne wird beim Uebergiessen mit Ammoniak orange.

Hat man die eine oder andere dieser Säuren gefunden, so verdampft man eine Probe auf dem Uhrglas. Bleibt kein merklicher Rückstand, so handelt es sich nur um freie Säuren und zwar kann ausser den genannten Säuren noch schweflige Säure, Jod- und Bromwasserstoffsäure vorhanden sein. Bleibt ein Rückstand, so ist der gewöhnliche Gang der Analyse einzuschlagen (S. 46).

b) sie reagirt stark alkalisch.

Die alkalische Reaction kann abhängen von der Gegenwart der Oxyde des Baryum, Strontium, Calcium (Erdalkalimetalle) und der Alkalimetalle resp. der Carbonate derselben[1]).

Bei Gegenwart von Erdalkalimetallen ist die Flüssigkeit von vornherein trüb und trübt sich noch mehr beim Einleiten von Kohlensäure. Die Gegenwart von alkalischen Erden schliesst die gleichzeitige Gegenwart von Alkalihydraten nicht aus, wohl aber die der kohlensauren Alkalien.

---

1) Aber auch die Alkaliverbindungen der Borsäure, Chromsäure, schwefligen Säure, Schwefelwasserstoff, Phosphorsäure (secundäres Salz) können vorhanden sein.

Trotz der alkalischen Reaction können noch weitere Metalle vorhanden sein, vor Allem die Gruppe II a, aber auch andere; so ist Bleioxyd in Natron- und Kalihydrat löslich, ebenso Zinkoxyd und Aluminiumoxyd. Die gleichzeitige Gegenwart von Ammonsalzen erweitert noch den Kreis der möglichen Metalle, so kann Eisen und Mangan in Form von Oxydulverbindungen vorhanden sein, ferner Kupfer und Silber. Selbst kohlensaure Alkalien schliessen nicht alle Metalle aus, so kann Gruppe IIa vorhanden sein und Kupfer. Sind kohlensaure Alkalien und Ammonsalze zugleich vorhanden, so kann Gruppe IIa, Kupfer, Silber, Zink, Magnesium vorhanden sein, Eisen als Oxydulverbindung (aber nicht Mangan), unter Umständen — nämlich, wenn neben kohlensaurem Alkalihydrat auch Alkalihydrat vorhanden ist, was sich nicht entscheiden lässt — auch Blei und Aluminium.

Hat die Vorprüfung für sich allein kein entscheidendes Resultat ergeben, so geht man zur eigentlichen Analyse über, und zwar behandelt man stark saure Lösungen nach dem für die in Säuren löslichen Substanzen angegebenen Gang, alkalische, neutrale und schwach saure nach dem für die in Wasser löslichen Substanzen geltenden Gang, nachdem man die Flüssigkeit event. vorher auf 50 bis 100 ccm verdünnt hat. Alkalische Flüssigkeiten neutralisirt man zuerst mit Salzsäure, setzt dann noch 8—10 Tropfen Salzsäure hinzu, neutralen und schwach sauren setzt man direct 8—10 Tropfen Salzsäure hinzu[1]).

Für die Untersuchung auf Säuren ist erforderlichenfalls ein Theil der Flüssigkeit einzudampfen.

II. Analysengang für einige besondere Fälle.

I. Untersuchung von regulinischen Metallen.

Man erhitzt das Metall resp. die Legirung[2]) in möglichst fein vertheiltem Zustand im Kölbchen mit Salpeter-

---

1) Entsteht beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit mit Salzsäure ein Niederschlag, so kommt ausser Gruppe I auch Gruppe IIa darin in Betracht, sowie Borsäure (und Kieselsäure). Man muss diesen Niederschlag dann abfiltriren, auswaschen und für sich analysiren.

2) Auf Anwesenheit von Gold und Platin ist nicht Rücksicht

säure (von 1,3 spec. Gewicht), so lange bis keine merkliche Einwirkung mehr stattfindet. Das Metall löst sich entweder vollständig auf (abgesehen von Spuren von Kohle, die häufig ungelöst bleiben), oder es bleibt ein weisser Rückstand.

Erster Fall: Es löst sich vollständig auf. Man verdünnt die Lösung und behandelt sie so wie eine wässerige Lösung.

Zweiter Fall: Es bleibt ein weisser Rückstand[1]).

Man filtrirt ab, verdünnt das Filtrat und behandelt es nach dem Gang für wässerige Lösungen, den Rückstand wäscht man gut aus, trocknet ihn, mischt ihn sorgfältig mit etwa dem 4fachen Volumen eines Gemisches gleicher Theile trocknem kohlensaurem Natron und Schwefel, schmilzt das Gemisch in einem gut bedeckten Porzellantiegel, lässt erkalten und behandelt die Schmelze mit Wasser. Die Lösung resp. das Filtrat, wenn beim Behandeln mit Wasser ein Rückstand bleibt, enthält die Metalle der Gruppe IIa als Schwefelmetalle; es wird mit Salzsäure angesäuert, der Niederschlag ausgewaschen und nach dem unter der Ueberschrift „Behandlung der Gruppe IIa" angegebenen Gange bei der Untersuchung der in Wasser löslichen Substanzen S. 17 behandelt.

Bleibt bei dem Auflösen der Schmelze in Wasser ein Rückstand, so wäscht man denselben aus, löst ihn in Salpetersäure und untersucht die Lösung nach dem gewöhnlichen Gange auf etwa vorhandene Metalle der Gruppe IIb und III.

---

genommen worden; in den meisten Fällen ist es auch nicht nöthig, auf die Erdalkalimetalle, Magnesium, Kalium oder Natrium zu untersuchen; hierzu muss eine besondere Veranlassung vorliegen.

1) Derselbe sieht nicht immer rein weiss aus, oft bläulich bei Gegenwart von Kupfer. Ist er erheblich dunkel gefärbt, so deutet dieses auf Gold und Platin. In diesem Falle kann man zur Lösung der Legirung auch Salpetersalzsäure benutzen.

II. Erkennung einfacher chemischer Verbindungen.

Es ist mitunter aus der Beschaffenheit der zu untersuchenden Substanz oder den begleitenden Umständen zu entnehmen, dass die zu untersuchende Substanz kein Gemisch ist, sondern ein einfacher chemischer Körper: entweder eine Säure oder eine Base, oder ein Salz oder auch ein Metalloid[1]). Der Gang der Untersuchung kann dann oft eine wesentliche Abkürzung erfahren: nicht selten ist es möglich, die Natur der zur Untersuchung vorliegenden Substanz durch eine einfache Vorprüfung und eine daran sich anschliesssende Reaction festzustellen. Für diese Art der Untersuchung soll die nachfolgende Anleitung einigen Anhalt gewähren. Aber auch, wenn die Erkennung der Substanz auf diesem Wege nicht möglich ist, kürzt sich der Analysengang naturgemäss erheblich ab. Liegt z. B. ein krystallisirtes Salz vor, so genügt es im Allgemeinen eine Base und eine Säure nachzuweisen, indessen ist doch die Möglichkeit, dass ein Doppelsalz vorhanden sein kann, nicht ausser Betracht zu lassen. Diese Untersuchung wird aber dadurch sehr erleichtert, dass bei Weitem nicht alle Metalle Doppelsalze bilden und dass, abgesehen von isomorphen Mischungen, als zweite Base in praxi kaum etwas anderes, als Kalium, Natrium und Ammonium berücksichtigt zu werden braucht. Was die Säure betrifft, so genügt die Auffindung einer Säure. Es ist dabei nur der Punkt zu beachten, dass man sich nicht durch Spuren von Verunreinigungen täuschen lässt.

A. Untersuchung von festen Körpern.

Man prüfe zunächst die Löslichkeit in Wasser und Säuren.

---

1) Für die Erkennung der Metalle gilt der oben für regulinische Metalle angegebene Weg.

a) Die Substanz ist in Wasser löslich.

1. Man erhitzt eine Probe der Substanz im Glühröhrchen. Verflüchtigt sie sich vollständig aus dem unteren Theil des Röhrchens (Sublimatbildung), so kann nur Oxalsäure, ein Ammonsalz oder ein Quecksilbersalz, wahrscheinlich Quecksilberchlorid, vorliegen. Man prüft auf Oxalsäure mit Calciumsulfat, auf Ammonsalz durch Erhitzen mit Natronlauge, auf Quecksilber mit frisch bereiteter Zinnchlorürlösung. Hat man Oxalsäure gefunden und saure Reaction der Lösung constatirt, so braucht auch bei vollständiger Verflüchtigung nicht nothwendig freie Oxalsäure vorzuliegen, da diese auch ein saures Ammonsalz bildet. Die Untersuchung auf Ammon giebt die Entscheidung.

2. Man prüft die Reaction der Lösung

a) sie reagirt stark sauer: es liegt ein saures Salz der Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Oxalsäure vor. Vgl. die Untersuchung von Flüssigkeiten in diesem Abschnitt S. 50 u. ff.;

b) sie reagirt alkalisch; } siehe hierüber gleichfalls
c) sie reagirt neutral; } die angeführten Stellen.

Im Uebrigen ist sowohl bezüglich der Basen, als auch der Säuren der Gang einzuschlagen, welcher für die in Wasser löslichen Verbindungen gilt.

b) Die Substanz ist nur in Säuren löslich.

Man erhitzt eine Probe im Glühröhrchen.

a) Sie verflüchtigt sich vollständig aus dem untern Theil des Röhrchens: Quecksilberverbindungen (gelbe oder rothe Farbe deutet auf Oxyd, scharlachrothe auf Jodid [beim Erhitzen mit Salpetersäure Jod-Dämpfe] oder Sulfid [nur in Königswasser löslich], weisse auf Chlorür oder Amidochlorid, schwarze auf salpetersaures Diquecksilberamin) oder auf arsenige Säure (allenfalls auch Arsenmetall): Sublimation von arseniger Säure in krystallinischer Form.

b) Sie verflüchtigt sich nicht. Man erhitzt eine

kleine Probe auf dem Platinblech, befeuchtet den Rückstand mit Wasser und prüft die Reaction. Ist sie stark alkalisch, so besteht die Substanz aus Calciumoxyd oder Magnesiumoxyd (event. auch Baryum- und Strontiumoxyd) für sich oder in Verbindung mit Kohlensäure oder Oxalsäure. Man löse die geglühte Probe in Salzsäure und prüfe die Flammenfärbung.

2) Man erhitzt die Substanz mit Natronlauge oder besser: man löst sie in etwas Salzsäure, falls sie darin löslich ist, übersättigt mit Natronlauge und erhitzt: Ammoniakentwicklung deutet auf Ammonmagnesiumphosphat oder eine Quecksilberamidverbindung (siehe oben). Im Uebrigen ist der gewöhnliche Gang für die in Säuren löslichen Substanzgemische anzuwenden. Bezüglich der Säuren ist zu bemerken, dass keine Säuren vorhanden sein können, welche mit der gefundenen Base (oder einer derselben falls ein Doppelsalz vorliegt), nur in Wasser lösliche Verbindung bildet.

c) Die Substanz in Wasser und Säuren unlöslich.

Es ist derselbe Gang einzuschlagen, wie es oben für die Gemische angegeben ist.

B. Untersuchung von Flüssigkeiten.

Vorprüfung.

a) Die Flüssigkeit hat einen ausgeprägten Geruch[1]).

Es ist Rücksicht zu nehmen auf 1. Ammoniak, 2. Ammoniumcarbonat, 3. Chlorwasser, 4. Bromwasser, 5. Schwefelwasserstoff, 6. Schwefelammonium resp. Schwefelalkalien.

1) Riecht die Flüssigkeit schwach und sieht bräunlich aus, so kann Jodwasser vorliegen; man schüttelt eine Probe mit etwas Chloroform: dasselbe färbt sich violet.

1. Ammoniak giebt sich ausser durch den Geruch zu erkennen durch alkalische Reaction, Nebelbildung mit Salzsäure, Schwärzung eines mit Mercuronitrat getränkten Papierstreifens.

2. Ammoniumcarbonat. Dieselben Kennzeichen, ausserdem Aufbrausen mit Salzsäure.

3. Chlorwasser, characteristischer Geruch, Entfärbung von Lacmuspapier. Zur Bestätigung setzt man ein wenig Jodkaliumlösung hinzu etwas Salzsäure und Chloroform, schüttelt durch, das Chloroform färbt sich violett. In Bezug auf 4, 5 und 6 vgl. den Gang für Flüssigkeiten zusammengesetzter Natur.

b) Die Flüssigkeit hat keinen ausgeprägten Geruch und reagirt stark sauer.[1])

α) sie ist farblos.

1. Sie hinterlässt beim Eindampfen auf dem Uhrglas im Wasserbad keinen merklichen Rückstand. — Es kann sich um Salzsäure oder Salpetersäure handeln (allenfalls Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure, doch sind diese nie ganz farblos, und schweflige Säure. Betreffs der Reactionen auf diese Säuren siehe den Gang für Flüssigkeiten zusammengesetzter Natur).

2. Sie hinterlässt einen Rückstand.

Es kann Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure oder ein saures Salz vorliegen. Reactionen auf diese Säuren und auf Alkalien. — Ist der beim Eindampfen bleibende Rückstand flüssig, so besteht die Präsumption, dass Schwefelsäure oder Phosphorsäure vorliegt, kein saures Salz dieser Säuren. Bleibt ein fester Rückstand, so besteht die Präsumption, dass Oxalsäure oder ein saures Salz vorliegt.

β) sie ist orange gefärbt: Chromsäure[2]).

---

1) Auch die Salze der schweren Metalle reagiren sauer, jedoch nicht so intensiv.

2) Es kann auch Eisenchloridlösung vorliegen, Bestätigung durch Reaction mit Ferrocyankalium.

c) Die Flüssigkeit hat keinen ausgeprägten Geruch und reagirt stark alkalisch.

1. Sie trübt sich an der Luft und stärker beim Einleiten von Kohlensäure. Hydroxyde von Baryum, Strontium, Calcium. Erkennung durch Flammenfärbung resp. Spectraluntersuchung.

2. Sie trübt sich nicht an der Luft. Hydroxyde von Kalium und Natrium (Erkennung durch Flammenfärbung) oder Alkalisalze von Borsäure, schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff, Phosphorsäure (als secundäres oder tertiäres Salz) oder arseniger Säure. Braust die Lösung gleichzeitig mit Salzsäure, so liegen die Carbonate dieser Metalle vor.

d) Die Flüssigkeit hat keinen ausgeprägten Geruch und reagirt neutral oder schwach sauer.

Es kann Borsäure vorliegen (Prüfung auf diese) oder ein Salz. Man mache die Prüfung auf Ammonsalze und prüfe die Flammenfärbung zur Erkennung der Erdalkalimetalle und Alkalimetalle, um eventuell Arbeit zu sparen. Im Uebrigen ist der gewöhnliche Gang der Analyse für die in Wasser löslichen Substanzen einzuschlagen. Was die Säuren betrifft, so gilt gleichfalls der Gang für wasserlösliche Substanzen. (Ist arsenige Säure gefunden, so entfällt die Untersuchung auf Säuren, dagegen kann noch eine Base vorhanden sein). Bei der Untersuchung auf Säuren berücksichtigt man natürlich die am häufigsten vorkommenden stets in erster Linie.

II.

Reactionen der Metalle und Säuren.

A. Metalle.

Gruppe I: durch Salzsäure fällbare Metalle.

I. Silber Ag.

Wässerige Lösungen von Silbersalzen [Silbernitrat $AgNO_3$][1]) zeigen folgendes Verhalten:

1. Salzsäure fällt selbst aus sehr verdünnten Silberlösungen weisses, in Salpetersäure unlösliches, in Ammoniak lösliches Chlorsilber $AgCl$ aus. Bei äusserster Verdünnung entsteht nur eine Trübung.

2. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff fällt schwarzes, in Schwefelammonium unlösliches Schwefelsilber Ag_2S aus.

3. Bei Zusatz von Natronhydrat graubraunes, im Ueberschuss nicht, wohl aber auf Zusatz von Ammoniak oder eines Ammonsalzes[2]) lösliches Silberoxyd Ag_2O.

4. Bei Zusatz von kohlensaurem Natron gelblichweisser, in Ammoniak und Ammonsalzen löslicher Niederschlag von kohlensaurem Silber Ag_2CO_3.

5. Ammoniak fällt bei vorsichtigem Zusatz Silber-

---

1) Das in [ ] eingeschlossene Wort bezeichnet jedesmal die Verbindung, welche zu den Reactionen zu benutzen ist.

2) Mit Ausnahme von Chlorammonium, weil dieses Chlorsilber bildet.

oxyd Ag_2O aus, das sich mit grösster Leichtigkeit in einem geringen Ueberschuss von Ammon löst. Kohlensaures Ammon löst das Anfangs ausfallende kohlensaure Silber gleichfalls sofort wieder auf.

6. Bei Zusatz von Kaliumchromat K_2CrO_4 scheidet sich braunrothes Silberchromat Ag_2CrO_4 aus, welches in Ammon und Salpetersäure leicht löslich ist und durch zugesetzte Chlornatriumlösung sofort zersetzt wird.

2. Quecksilber (Hg) als Oxydulsalz, Mercurosalz.

Lösungen von Mercuronitrat, salpetersaurem Quecksilberoxydul $Hg_2(NO_3)_2$.

1. Salzsäure und lösliche Chloride fällen aus der Lösung Quecksilberchlorür-Mercurochlorid-Calomel Hg_2Cl_2 als feines weisses Pulver aus. Dasselbe wird abfiltrirt, gewaschen und zu einigen Versuchen benutzt.

a) in Salzsäure löst es sich nicht auf, dagegen in Salpetersalzsäure (Gemisch von 2 Theilen Salzsäure und 1 Theil Salpetersäure); die Lösung enthält Quecksilberchlorid (Reaction der Lösung mit Zinnchlorür; siehe die Reactionen der Quecksilberoxydsalze).

b) mit Ammoniak übergossen, färbt es sich schwarz: Diquecksilberamidochlorid $(Hg_2NH_2)Cl$.

c) eine Probe wird getrocknet und im Glühröhrchen erhitzt: das Quecksilberchlorür verflüchtigt sich unter Bildung eines Sublimats.

2. Schwefelwasserstoff bewirkt einen schwarzen, in Schwefelammon unlöslichen Niederschlag. Derselbe besteht aus einem Gemenge von Quecksilbersulfid HgS und metallischem Quecksilber und giebt daher an Salpetersäure Quecksilber ab.

3. Natronlauge fällt schwarzes Quecksilberoxydul Hg_2O.

4. Ammoniak bewirkt schwarzen Niederschlag von salpetersaurem Diquecksilberamin $(Hg_2NH_2)NO_3$.

5. Kaliumjodid: grüngelbes Quecksilberjodür

Hg_2J_2, das sich im Ueberschuss der Jodkaliumlösung unter Bildung von Quecksilberjodid und Abscheidung von metallischem Quecksilber löst.

6. Ein Tropfen der Lösung auf Kupferblech verrieben, bewirkt auf diesem einen silberglänzenden Ueberzug von metallischem Quecksilber. Die Oxydverbindungen verhalten sich ebenso.

Gruppe II a: durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalle, deren Schwefelverbindungen sich in Schwefelammonium lösen.

3. Arsen As.

1. In die Spitze eines ausgezogenen Glasröhrchens bringe man ein kleines Körnchen arsenige Säure As_2O_3 darüber ein Kohlensplitterchen, erhitze zuerst die Stelle, an welcher das Kohlensplitterchen liegt, dann die Spitze der Röhre: die arsenige Säure verflüchtigt sich und wird in Berührung mit der Kohle zu Arsen reducirt. Dasselbe setzt sich oberhalb der Kohle als metallisch glänzender Spiegel ab. Schneidet man dann die Spitze des Röhrchens ab und erhitzt den Arsenspiegel vorsichtig für sich, so macht sich knoblauchartiger Geruch bemerkbar.

2. Leitet man in eine wässerige Lösung von arseniger Säure Schwefelwasserstoff ein, so färbt sie sich gelb unter Bildung von Arsensulfür As_2S_3 in colloidalem Zustand, säuert man mit Salzsäure an, so fällt Arsensulfür als solches aus. Dasselbe löst sich leicht in Ammoniak, kohlensaurem Ammon, Natronlauge.

3. Natronlauge, Natriumcarbonat, Ammoniak geben mit wässeriger Lösung von arseniger Säure keinen Niederschlag.

4. Neutralisirt man eine Probe der Lösung von arseniger Säure genau mit Ammoniak (am einfachsten durch Ueberneutralisiren und Verjagen des Ueberschusses auf dem Wasserbad) und setzt dann Silbernitratlösung hinzu,

so scheidet sich gelbes arsenigsaures Silber, Silberarsenit AsO_3Ag_3, aus, sowohl in Salpetersäure als auch in Ammoniak löslich.

5. Bringt man eine Lösung von arseniger Säure, welche frei ist von Salpetersäure und Chlor, in einen Kolben, in welchem sich aus Zink und verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt, so bildet sich Arsenwasserstoff AsH_3, welches sich dem Wasserstoff beimischt. Das (sehr giftige!) Arsenwasserstoffgas zersetzt sich leicht, wenn man es durch eine Glasröhre leitet, welche an einer Stelle zum Glühen erhitzt wird, unter Abscheidung von metallischem Arsen (Arsenspiegel) oder wenn man das aus einer Spitze entweichende Gas anzündet und die Flamme durch ein hineingehaltenes Porzellanschälchen abkühlt (Arsenflecken, Marsh'sches Verfahren zum Nachweis des Arsens). Dasselbe gilt für arsensaure Salze. Die grosse Giftigkeit des Arsenwasserstoffs macht bei Anwendung dieser Methode die grösste Vorsicht nothwendig, namentlich darf man nur ganz minimale Quantitäten arseniger Säure etc. in den Gasentwickelungskolben bringen. Selbstverständlich ist der ganze Versuch im Digestorium anzustellen.

Da Antimon sich ganz ähnlich verhält, müssen die erhaltenen Flecken geprüft werden. Dieses geschieht am einfachsten durch eine Lösung von unterchlorigsaurem Natron: die Antimonflecken bleiben dabei unverändert, die Arsenflecken lösen sich auf.

6. Arsensäure AsO_4H_3 giebt nach vorgängiger Neutralisirung mit Ammoniak (s. die Anmerkung oben)[1]), mit Silbernitrat einen rothbraunen Niederschlag von arsensaurem Silber AsO_4Ag_3, welcher in Ammoniak, aber auch in Salpetersäure löslich ist. Bringt man den ent-

1) Man kann auch die Arsensäurelösung mit kohlensaurem Kalk kochen und filtriren: es geht eine zur Anstellung der Reaction ganz ausreichende Quantität von arsensaurem Kalk, Calciumarsenit in Lösung.

standenen Niederschlag durch Salpetersäure in Lösung und überschichtet dann vorsichtig mit Ammon, so bildet sich an der Berührungsebene ein sehr charakteristisches röthliches Wölkchen von arsensaurem Silber.

4. Antimon Sb.

1. Metallisches Antimon auf Kohle in der äusseren Flamme des Löthrohrs erhitzt, oxydirt sich lebhaft und giebt einen weissen Rauch resp. Beschlag auf der Kohle von Antimonoxyd Sb_2O_3.

2. Mit Salpetersäure erhitzt, oxydirt sich das Antimon zu einem weissen unlöslichen Pulver. Dasselbe besteht, je nach der Stärke der Salpetersäure, aus Antimonoxyd Sb_2O_3 oder Antimonsäure SbO_3H oder einem Gemisch beider Verbindungen.

3. Aus einer Lösung von Antimonchlorür Sb_2Cl_3 (erhalten durch Erhitzen von Schwefelantimon und Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwickelung, Filtriren, nochmaligem Erhitzen, bis jeder Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist) fällt

a) Schwefelwasserstoff orangerothes Antimonsulfür Sb_2S_3, das sich fast garnicht in Ammoniumcarbonat löst (Trennung von Arsensulfür), wenig in Ammon, leicht in Natronlauge. Der Versuch ist auch mit einer, mit Salzsäure angesäuerten Lösung von Antimonylkaliumtartrat, Brechweinstein, Tartarus stibiatus $C_4H_4K(SbO)O_6$ zu machen.

b) Natronlauge, Ammon, kohlensaures Natron und kohlensaures Ammon weissen voluminösen Niederschlag von Antimonoxyd, der sich im Ueberschuss von Natronlauge ziemlich leicht löst, in Ammon sehr wenig, in kohlensaurem Natron beim Erwärmen.

c) Beim Eingiessen der Lösung in Wasser bildet sich ein weisser Niederschlag (Algaroth-Pulver) $2SbOCl + Sb_2O_3$.

d) Beim Einlegen von Zink in die Lösung scheidet sich metallisches Antimon als schwarzes Pulver ab.

4. Antimonlösungen geben unter denselben Bedingungen, welche zur Bildung von Arsenwasserstoff führen [man benutzt eine Lösung von Tartarus stibiatus] Antimonwasserstoff SbH_3. Antimonspiegel. Antimonflocken. Die Antimonflocken unterscheiden sich von den Arsenflocken durch ihre Unlöslichkeit in Natriumhypochloritlösung.

5. Zinn Sn.

1. Beim Erhitzen mit Salpetersäure von mittlerer Concentration (etwa 1,3 D.) oxydirt sich das Zinn (Stanniol) zu weisser unlöslicher Metazinnsäure $Sn(OH)_4$.

2. Beim Erhitzen mit Salzsäure (im Reagensglas) löst sich das Zinn unter Wasserstoffentwicklung zu Zinnchlorür (Stannochlorid) $SnCl_2$; die Lösung, abfiltrirt und mit Wasser verdünnt, zeigt folgendes Verhalten:

a) Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff fällt dunkelbraunes Zinnsulfür SnS aus.

b) Natronlauge, Ammon und kohlensaure Alkalien fällen Zinnhydroxydul $Sn(OH)_2$ als weissen voluminösen Niederschlag, der sich im Ueberschuss von Natronlauge leicht löst, nicht in Ammon oder Natriumcarbonat.

c) Bringt man in die Lösung einige Tropfen Quecksilberchlorid, so entsteht ein weisser Niederschlag von Quecksilberchlorür oder ein grauer von metallischem Quecksilber.

3. Bringt man eine Spur von metallischem Zinn oder einer Stannoverbindung in eine durch Kupferoxyd schwach gefärbte Boraxperle am Platindraht und erhitzt sie dann einige Augenblicke im Oxydationsraum der Bunsen'schen Flamme, so färbt sich die Perle braunroth unter Reduction des Kupferoxyds zu Oxydul.

Gruppe IIb: durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalle, deren Schwefelverbindungen sich in Schwefelammonium nicht lösen.

6. Blei Pb.

1. Blei löst sich nicht in Salzsäure, dagegen in Salpetersäure zu Bleinitrat $Pb(NO_3)_2$ unter Entwicklung von Stickoxyd NO, welches in Berührung mit Luft in salpetrige Säure übergeht (gelb-rothe Dämpfe).

2. Eine Lösung von Bleinitrat [Lösung des krystallisirten Salzes] zeigt folgendes Verhalten:

a) beim Einleiten von Schwefelwasserstoff scheidet sich schwarzes Schwefelblei, Bleisulfid PbS aus; enthält die Lösung viel Salzsäure, so sieht der Niederschlag anfangs häufig roth aus (Chlorblei — Schwefelblei?), wird jedoch allmälig schwarz. Der Niederschlag ist in Schwefelammonium unlöslich.

b) Zusatz von Natronlauge bewirkt weissen Niederschlag von Bleihydroxyd $Pb(OH)_2$, der sich im Ueberschuss von Natronlauge löst.

c) Ammon fällt weisses im überschüssigen Reagens unlösliches basisches Bleinitrat $Pb_2(NO_3)(OH)_3$.

d) Natriumcarbonat: weisser, im Ueberschuss des Reagens unlöslicher Niederschlag von bas. kohlensaurem Blei (Bleiweiss) $2(CO_3Pb) + Pb(OH)_2$.

e) Schwefelsäure fällt, namentlich in etwas grösserer Quantität zugesetzt, schwefelsaures Blei, Bleisulfat $PbSO_4$ als weissen, sehr schwer löslichen Niederschlag. Aus verdünnten Lösungen erfolgt die Abscheidung erst allmälig. Durch Decantiren gewaschen, löst sich das Bleisulfat mit grosser Leichtigkeit in essigsaurem Ammon (einige Ccm Ammoniak im Reagensglas mit Essigsäure versetzt bis zur schwachsauren Reaction). Die Lösung zeigt gegen Kaliumchromat dasselbe Verhalten wie andere neutrale Bleilösungen.

f) Salzsäure fällt aus concentrirteren Lösungen Chlorblei $PbCl_2$ als schweren krystallinischen Niederschlag; aus verdünnter Lösung nichts.

g) Kaliumchromat: gelber, in Essigsäure nicht, in Salpetersäure schwer löslicher Niederschlag von Bleichromat $PbCrO_4$.

7. Kupfer Cu.

1. Kupfer löst sich in Salpetersäure zu Kupferoxydnitrat (Cuprinitrat) $Cu(NO_3)_2$ unter Entwicklung von Stickoxyd NO, welches an der Luft in salpetrige Säure übergeht (gelbrothe Dämpfe).

2. Kupferverbindungen färben die Boraxprobe oder Phosphorsalzperle[1]) beim Erhitzen im Oxydationsraum der Bunsen'schen Flamme oder Löthrohrflamme grün bis blau.

3. Lösliche Kupferoxydsalze, Cuprisalze [Kupfersulfatlösung] zeigen folgendes Verhalten:

a) Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff entsteht ein braunschwarzer Niederschlag von Kupfersulfid CuS. Derselbe ist, abfiltrirt und ausgewaschen, in Schwefelammonium beim Erhitzen nicht ganz unlöslich. Die filtrirte Lösung scheidet beim Ansäuern mit Salzsäure Schwefel ab, der durch beigemischtes Kupfersulfid bräunlich gefärbt ist. Erhitzt man die Flüssigkeit zum Sieden so scheiden sich an der Oberfläche schwärzliche Flocken von Kupfersulfid ab.

b) Natronlauge fällt Kupferhydroxyd $Cu(HO)_2$ als bläulichen Niederschlag, welcher beim Erhitzen zum Sieden unter Wasserverlust schwarz wird. Auf Zusatz von Ammoniak oder Ammonsalzen löst sich der blaue Niederschlag (man stelle eine zweite Probe an) zu einer lasurblauen

---

1) „Phosphorsalz" Natriumammoniumphosphat $PO_4HNa(NH_4) + 4H_2O$ verliert beim Erhitzen Ammoniak und Wasser und geht in metaphosphorsaures Natron PO_3Na über, welches in Rothglühhitze schmilzt, beim Erkalten glasig erstarrt.

Flüssigkeit. Ebenso wirken manche organische Körper, namentlich die Zuckerarten, Glycerin, Weinsäure (dritte Probe). Tropft man in Natronlauge einige Tropfen verdünnte Kupfersulfatlösung, so erhält man auch bei Abwesenheit der genannten Substanzen eine blaue Lösung.

c) Ammoniak fällt grünblaues basisches Salz, das sich im Ueberschuss leicht zu einer tiefblauen Flüssigkeit löst.

d) Natriumcarbonatlösung: grünblaues bas. kohlensaures Kupfer $Cu_2 . CO_3(OH)_2$. Tropft man Kupfersulfatlösung in eine Lösung von doppeltkohlensaurem Natron, so erhält man eine hellblaue Lösung unter Bildung eines Doppelsalzes von kohlensaurem Kupferoxyd und kohlensaurem Natron.

e) Ferrocyankalium: röthlichbrauner Niederschlag von Ferrocyankupfer $Cu_2Fe(CN)_6$; in starker Verdünnung entsteht nur eine röthliche Färbung der Flüssigkeit. Die Reaction wird befördert durch Ansäuern mit Salzsäure oder bei sehr schwachen Lösungen besser Essigsäure.

f) Metallisches Eisen (Messerklinge) überzieht sich beim Einlegen resp. Eintauchen in verdünnte Kupfersulfatlösung mit einem Ueberzug resp. Anflug von metallischem Kupfer.

8. Wismuth Bi.

1. Metallisches Wismuth löst sich nicht in Salzsäure, wohl aber in Salpetersäure unter Entwicklung von Stickoxyd NO, welches an der Luft in salpetrige Säure übergeht zu Wismuthnitrat $Bi(NO_3)_3$.

2. Eine Lösung von Wismuthnitrat [Magisterium Bismuthi in Salpetersäure gelöst] zeigt folgendes Verhalten:

a) beim Eingiessen in Wasser scheidet sich basisches Salz aus, Wismuthsubnitrat, Magisterium Bismuthi $BiNO_3(OH)_2$. Ebenso fällt aus Wismuthchlorid bas. Chlorwismuth aus.

b) Natronlauge, sowie Ammon fällen Wismuthhydroxyd BiO, OH als weissen im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag.

c) Kohlensaures Natron: basisch kohlensaures Wismuth $(BiO)_2CO_3$.

d) Kaliumchromat: gelber Niederschlag von Wismuthchromat $Bi_2(CrO_4)_3$, der sich in Salpetersäure leicht löst, nicht in Natronlauge (Unterschiede von Bleichromat).

9. Quecksilber Hg als Oxydsalz-Mercurisalz.

Aus Lösungen von Quecksilberchlorid, Mercurichlorid $HgCl_2$ fällt:

1. Schwefelwasserstoff, einen anfangs weissen Niederschlag, der bei weiterem Einleiten gelb, orange, braun, schliesslich schwarz wird: Quecksilbersulfid HgS. Die ursprüngliche weisse Färbung beruht auf der Bildung von Doppelverbindungen, denen sich mehr und mehr Quecksilbersulfid beimischt, bis der Niederschlag ausschliesslich aus diesem besteht. Quecksilbersulfid löst sich nicht in Salzsäure, wohl aber in Salpetersalzsäure.

2. Natronlauge: gelbes Quecksilberoxyd HgO, im Ueberschuss unlöslich.

3. Ammoniak: Quecksilberamidchlorid (weisser Präcipitat) NH_2HgCl als weisser Niederschlag.

4. Kaliumjodid: rothes Quecksilberjodid HgJ_2, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich. Eine derartige Lösung mit Natronlauge versetzt, bildet das Nessler'sche Reagens (siehe Ammonium).

5. Versetzt man eine frisch bereitete Lösung von Zinnchlorür mit etwas Quecksilberchlorid, so entsteht ein weisser Niederschlag von Quecksilberchlorür Hg_2Cl_2 oder ein grauer von Quecksilber.

Gruppe III: Metalle, welche nicht durch Schwefelwasserstoff, wohl aber durch Ammoniak + Schwefelammonium fällbar sind.

10. Zink Zn.

1. Vor dem Löthrohr auf Kohle erhitzt (mit der Oxydationsflamme) verbrennt Zink mit bläulich-weisser Flamme zu Zinkoxyd ZnO, welches theils entweicht, theils einen weissen, in der Hitze gelblichen Beschlag von Zinkoxyd auf der Kohle bildet. Befeuchtet man den Beschlag mit einer Lösung von salpetersaurem Kobalt $Co(NO_3)_2$ und erhitzt aufs Neue, so erscheint der Beschlag nach dem Erkalten grün.

2. Mit verdünnter Schwefelsäure im Reagensglas übergossen, löst sich das Zink unter Wasserstoffentwicklung zu Zinksulfat $ZnSO_4$, in Salzsäure zu Zinkchlorid (Chlorzink) $ZnCl_2$. Ist das Metall sehr rein, so wirkt die Säure anfangs nur sehr langsam ein. Die Reaction lässt sich durch Erhitzen oder durch Zusatz einer Spur ganz verdünnter Platinchloridlösung in Gang bringen. Die Lösungen der Zinksalze [Zinksulfat in Wasser gelöst] zeigen folgendes Verhalten:

a) beim Einleiten von Schwefelwasserstoff fällt weisses Schwefelzink, Zinksulfid ZnS. Dasselbe löst sich leicht in Salzsäure, fällt daher aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung nicht aus; löst sich dagegen nicht in Essigsäure.

b) Natronlauge bewirkt einen weissen gallertigen Niederschlag von Zinkoxydhydrat, Zinkhydroxyd $Zn(OH)_2$, im Ueberschuss leicht löslich.

c) Ammon zeigt dasselbe Verhalten. Bei Zusatz von Schwefelammonium zu dieser Lösung fällt Zinksulfid ZnS.

d) Natriumcarbonat: weisser, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslicher Niederschlag von basischem

Zinkcarbonat oder Gemenge von Zinkcarbonat und Zinkhydroxyd.

11. Aluminium Al.

1. Aluminium löst sich unter Wasserstoffentwicklung leicht in Salzsäure zu Chloraluminium, Aluminiumchlorid $AlCl_3$, ebenso in Natronlauge beim Erwärmen.

2. Lösungen von Aluminiumsalzen oder Doppelsalzen [Kalialaun $Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24H_2O$] zeigen folgendes Verhalten:

a) auf Zusatz von Ammoniak fällt Aluminiumhydroxyd, Thonerdehydrat $Al(OH)_3$, ammonhaltig und gemischt mit basischem Salz, das sich im Ueberschuss von Ammon nicht löst.

b) Natronlauge fällt ein analoges Gemisch, das sich im Ueberschuss leicht löst. Auf genügenden Zusatz von Chlorammonium zu dieser Lösung fällt, namentlich beim Erwärmen Aluminiumhydroxyd $Al(OH)_3$ aus.

c) Schwefelammonium bewirkt gleichfalls einen Niederschlag von Aluminiumhydroxyd.

d) Natriumphosphat fällt Aluminiumphosphat $AlPO_4$ als gallertigen weissen Niederschlag.

12. Eisen (Fe) in Oxydulverbindungen, Ferroverbindungen.

1. Metallisches Eisen löst sich in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure unter Entwicklung von Wasserstoff, welchem wegen des steten Gehaltes des Eisens an Kohleeisen, regelmässig Kohlenwasserstoffe beigemischt sind, zu schwefelsaurem Eisenoxydul, Ferrosulfat, Eisenvitriol $FeSO_4$ resp. Eisenchlorür (Ferrochlorid) $FeCl_2$.

2. Lösungen von Eisenoxydulsalzen [Ferrosulfat oder schwefelsaures Eisenoxydulammoniak, Ferroammoniumsulfat $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$] zeigen folgendes Verhalten:

a) Natronlauge und Ammoniak fällen Eisen-

oxydulhydrat, Ferrohydroxyd $Fe(OH)_2$, welches im ersten Augenblick fast weiss erscheint, sich aber schnell unter Aufnahme von Sauerstoff grün, dann röthlichbraun färbt, indem es in Ferrihydroxyd übergeht. Enthält die Lösung Chlorammonium, so bleibt ein Theil des Eisens resp. bei Anwendung von Ammon an Stelle von Natron alles in Lösung.

b) Natriumcarbonat bewirkt einen grünlich-weissen, schnell dunkler werdenden Niederschlag von basischem Ferrocarbonat. Enthält die Lösung Chlorammonium in hinreichender Quantität, so entsteht gar kein Niederschlag. Die Lösung trübt sich allmälig in der Luft unter Ausscheidung von Ferrihydroxyd.

c) Schwefelammonium fällt aus Eisenoxydulsalzen, sowie aus den unter a) und b) erwähnten Lösungen einen schwarzen in verdünnter Salzsäure leicht löslichen Niederschlag von Eisensulfür FeS (Ferrosulfid). Abfiltrirt (zweite Probe) zeigt der Niederschlag an der Oberfläche bald röthliche Färbung unter Oxydation zu bas. schwefelsaurem Eisenoxyd (bas. Ferrisulfat). Sehr verdünnte Lösungen (dritte Probe) geben zunächst keinen Niederschlag, sondern färben sich grün, bei längerem Stehen setzt sich allmälig ein flockiger schwarzer Niederschlag ab. Die Abscheidung desselben wird durch die Gegenwart von Chlorammonium befördert.

d) Ferrocyankalium, Kaliumferrocyanid K_4FeCy_6 bewirkt einen bläulich-weissen Niederschlag von Kaliumeisenferrocyanid $K_2Fe(FeCy_6)$, der an der Luft unter Sauerstoffaufnahme schnell blau wird.

e) Ferricyankalium, Kaliumferrocyanid $K_3(FeCy)_6$ giebt einen tiefblauen Niederschlag von Ferroferricyanid (Turnbull's Blau) $Fe_3(FeCy_6)_2$, der in Salzsäure unlöslich ist, von Alkalien zersetzt wird.

3. Die Boraxperle löst Eisenoxydulverbindungen auf und zwar erscheint das entstehende Glas in der Reductionsflamme grün, in der Oxydationsflamme gelb bis

dunkelroth, beim Erkalten farblos bis dunkelgelb. Die Phosphorsalzperle wird beim Erkalten ganz farblos.

13. Eisen in den Oxydverbindungen = Ferriverbindungen.

1. Erwärmt man Eisen mit Salpetersalzsäure, so löst es sich mit gelbrother Farbe zu Eisenchlorid, Ferrichlorid FCl_3.

2. Lösungen von Eisenchlorid [der officinelle Liquor Ferri sesquichlorati, etwa 10fach verdünnt], zeigen folgendes Verhalten:

a) beim Einleiten von Schwefelwasserstoff trübt sich die Lösung unter Ausscheidung von Schwefel und Bildung von Eisenchlorür. Der Schwefelwasserstoff wirkt somit als Reductionsmittel, indem er selbst oxydirt wird.

b) Schwefelammonium fällt Eisensulfür FeS, wie aus Eisenchlorürlösungen, jedoch gemischt mit Schwefel.

c) Natronlauge, sowie Ammon bewirken einen rothbraunen voluminösen Niederschlag von Eisenhydroxyd, Ferrihydroxyd $Fe(OH)_3$, welcher Alkali hartnäckig zurückhält. Die Gegenwart von Ammonsalzen ändert hieran nichts, wohl aber kann der Niederschlag bei Gegenwart von Zucker und manchen organischen Säuren ganz ausbleiben.

d) Versetzt man die Lösung mit Natriumacetat (in Wasser gelöst), so färbt sich die Lösung dunkelroth in Folge der Bildung von Ferriacetat $Fe(C_2H_3O)_3$. Erhitzt man die Lösung zum Sieden, so trübt sie sich und es scheidet sich sämmtliches Eisen als bas. Ferriacetat $Fe(OH)_2(C_2H_3O)$ aus. In der Flüssigkeit vorhandenes Eiweiss wird vollständig mit ausgefällt (dient zur Entfernung der letzten Spuren von Eiweiss).

e) Ferrocyankalium giebt auch bei erheblicher Verdünnung einen blauen Niederschlag von Ferriferrocyanid (Berlinerblau) $Fe_4(FeCy_6)_3$.

f) Ferricyankalium färbt die Lösung etwas dunkler, giebt aber keinen Niederschlag.

g) Natriumphosphat (Na_2HPO_4) fällt Ferriphosphat PO_4Fe als weissen, wasserhaltigen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag.

h) Mit Salzsäure schwach angesäuert geben auch sehr verdünnte Lösungen von Eisenchlorid bei Zusatz von Rhodankalium oder Rhodammonium eine blutrothe Färbung von löslichem Eisenrhodanid $Fe(CNS)_3$.

14. Mangan Mn.

1. Aus Lösungen von Manganchlorür (Manganochlorid) $MnCl_2$ oder schwefelsaurem Manganoxydul (Manganosulfat) $MnSO_4$ fällt

a) Schwefelammonium: einen bei geringer Menge gelblich-weissen, bei grösserer hellfleischrothen Niederschlag von wasserhaltigem Schwefelmangan MnS, H_2O;

b) Natronlauge: weisses an der Luft schnell unter Oxydbildung sich bräunendes Manganoxydulhydrat (Manganohydroxyd) $Mn(OH)_2$. Enthält die Lösung genügend Chlorammonium (in einer zweiten Probe), so entsteht keine Fällung, die klare Lösung trübt sich aber bald unter Ausscheidung bräunlicher Flocken von Manganoxydhydrat (Manganihydroxyd) $Mn_2(OH)_6$. — Ammoniak fällt stets unvollständig, das Filtrat enthält Mangan (nachweisbar durch Schwefelammon).

c) Natriumcarbonat: weissen Niederschlag aus Gemisch von Manganohydroxyd und Manganocarbonat $MnCO_3$ bestehend, an der Luft sich schnell bräunend. Die Gegenwart von Chlorammonium verhindert die Ausfällung nicht. Der Niederschlag wird abfiltrirt, gewaschen; er dient zu den Reactionen 2 a, b, c.

2. Reactionen, welche dem Manganoxydul und den wenig bekannten (resp. nicht haltbaren) Manganoxydverbindungen z. Th. auch dem Mangansuperoxyd MnO_2 gemeinsam sind.

a) Erhitzt man eine Lösung von Manganoxydul [der bei 1c erhaltene, ausgewaschene Niederschlag] oder Manganoxyd in Salpetersäure mit Bleisuperoxyd, so färbt sich die Lösung purpurfarben (Bildung von Uebermangansäure?).

b) Verreibt man eine Manganverbindung (der Niederschlag von 1 c getrocknet) mit dem mehrfachen Volumen Salpeter + Natriumcarbonat (Gemisch aus 3 Th. Kaliumnitrat und 1 Th. Natriumcarbonat) und erhitzt das Gemisch auf einem Platinblech oder im Porzellantiegel (allenfalls auch Tiegeldeckel) zum Schmelzen, so färbt sich die Schmelze grün unter Bildung von mangansaurem Kali, Kaliummanganat MnO_4K_2.

c) Die Phosphorsalzperle färben Manganverbindungen in der äusseren Löthrohrflamme amethystroth; in der Reductionsflamme (inneren Löthrohrflamme) verschwindet die Färbung.

15. Chrom (Cr).

1. Aus einer Lösung von Chromalaun (Chrom-Kaliumsulfat) $KCr(SO_4)_2 + 12H_2O$ fällt:

a) Schwefelammonium: Chromhydroxyd $Cr(OH)_3$, dessen Farbe wechselt nach der Farbe der Lösung des zu der Reaction benutzten Chromsalzes. Ist dieselbe violet, so sieht der Niederschlag grünblau aus, ist sie dagegen grün (nach dem Erhitzen) so sieht der Niederschlag gleichfalls grün aus. Ammon verhält sich ebenso, grosser Ueberschuss von Ammon löst etwas Chromoxyd auf;

b) Natronlauge fällt gleichfalls Chromoxydhydrat, das sich im Ueberschuss löst, jedoch beim Kochen der Lösung für sich, schneller nach vorherigem Zusatz von Chlorammonium, ausfällt.

c) Natriumcarbonat fällt basisch kohlensaures Chromoxyd, das im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist; der Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet.

2) Verreibt man Chromoxydhydrat [Niederschlag

von 1 c abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet] mit Salpetermischung und schmilzt die Mischung, so färbt sich die Schmelze gelb unter Bildung von Kaliumchromat. Die Lösung der Schmelze giebt, mit Salpetersäure oder Essigsäure angesäuert, mit Bleisalzen einen gelben Niederschlag von Bleichromat $PbCrO_4$.

3. Die Phosphorsalzperle färben Chromverbindungen [Chromoxydhydrat] intensiv grün.

Gruppe IV: Metalle, welche weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium, wohl aber durch Ammoniumcarbonat fällbar sind.

16. Baryum Ba.

1. Baryumhydroxyd $Ba(OH)_2$ ist in Wasser, wiewohl etwas schwierig löslich, die Lösung (Barytwasser) reagirt stark alkalisch, trübt sich an der Luft, stärker beim Einleiten von Kohlensäure unter Ausscheidung von Baryumcarbonat $BaCO_3$.

2. Baryumchlorid $BaCl_2$ ist in Alkohol unlöslich, in Wasser löslich. Die wässerige Lösung zeigt folgendes, die löslichen Baryumsalze charakterisirendes Verhalten:

a) Zusatz des gleichen Volums Salzsäure: Ausfällung von Chlorbaryum als krystallinischer, in Wasser löslicher Niederschlag.

b) Natronlauge: weisser Niederschlag von Baryumhydroxyd $Ba(HO)_2$, nur aus concentrirter Lösung.

c) Ammoniak: kein Niederschlag.

d) Natriumcarbonat oder Ammoniumcarbonat: weisser, in Säure löslicher Niederschlag von Baryumcarbonat $BaCO_3$.

e) Natriumphosphat (Dinatriumphosphat) Na_2HPO_4: weisser, in Säuren leicht löslicher Niederschlag von Baryumphosphat $BaHPO_4$.

f) Schwefelsäure, schwefelsaure Salze, auch Calcium-

sulfatlösung (Gypswasser): weisser auch in Säuren unlöslicher Niederschlag von Baryumsulfat (schwefelsaurer Baryt) $BaSO_4$, selbst in grosser Verdünnung.

g) Kaliumchromat: gelber, in Essigsäure unlöslicher, in Salzsäure und Salpetersäure löslicher Niederschlag von Baryumchromat $BaCrO_4$.

h) Kieselfluorwasserstoffsäure H_2SiFl_6: feinpulvriger Niederschlag von Kieselfluorbaryum $BaSiFl_6$, die Ausscheidung aus verdünnten Lösungen wird durch Alkoholzusatz befördert. Sie ist beim Zusatz des gleichen Volums Alkohol vollständig.

3. In den Schmelzraum der Bunsen'schen Flamme gebracht, färbt Chlorbaryum die Flamme gelbgrün und giebt ein charakteristisches Spectrum.

17. Strontium Sr.

Das Verhalten des Strontiumhydroxyd $Sr(OH)_2$, sowie der Strontiumsalze ist dem Verhalten der Baryumsalze sehr ähnlich (siehe dieses), jedoch ist Chlorstrontium in Alkohol löslich, abweichend ist das Verhalten zu folgenden Reagentien:

1. Schwefelsäure und schwefelsaure Salze fällen concentrirte Lösungen von Strontiumsalzen [Strontiumnitrat oder -chlorid] sofort, verdünnte erst allmälig, die Abscheidung wird durch Erwärmen befördert. Der Niederschlag ist bei verdünnter Lösung von vornherein pulverig, krystallinisch, bei concentrirter Anfangs flockig, dann krystallinisch.

Calciumsulfatlösung (Gypswasser) bewirkt in jedem Fall nur eine allmälige Fällung. Die Unterschiede sind begründet in einer etwas grösseren Löslichkeit des Strontiumsulfat, gegenüber dem Baryumsulfat.

2. Kieselfluorwasserstoffsäure bewirkt keinen Niederschlag; auch bei Zusatz des gleichen Volumen Alkohol entsteht nur dann ein Niederschlag von Kieselfluorstrontium $SrSiFl_6$, wenn die Lösung concentrirt war.

3. Kaliumchromat bewirkt keinen Niederschlag; nach längerer Zeit scheidet sich aus neutralen Lösungen ein hellgelber krystallinischer Niederschlag von Strontiumchromat $SrCrO_4$ aus.

Strontiumsalze am Platindraht in den Schmelzraum der Bunsen'schen Flamme gebracht, färben dieselbe carmoisinroth und geben ein charakteristisches Spectrum.

18. Calcium Ca.

1. Kohlensaurer Kalk, Calciumcarbonat, auf dem Platinblech geglüht, verliert seine Kohlensäure und geht in Calciumoxyd CaO über. Nach dem Erkalten mit Wasser befeuchtet, erhitzt sich der Rückstand unter Bildung von Calciumhydroxyd, Aetzkalk $Ca_2(HO)_2$. Mit viel Wasser geschüttelt, löst sich das entstandene Calciumhydroxyd: „Kalkwasser“. Die Lösung reagirt stark alkalisch und trübt sich an der Luft, stärker beim Einleiten von Kohlensäure unter Ausscheidung von Calciumcarbonat $CaCO_3$; wird das Einleiten von Kohlensäure längere Zeit fortgesetzt, so löst sich der Niederschlag wieder auf unter Bildung von zweifach kohlensaurem Salz. Diese Lösung trübt sich wiederum beim Erhitzen unter Entweichen von Kohlensäure und Ausscheidung von kohlensaurem Kalk. (In dieser Form, als doppelt kohlensaures Salz, ist meistens der Kalk im Trinkwasser vorhanden).

Das Verhalten der Calciumsalze [Chlorcalcium] zu Ammon, Ammoniumcarbonat, Natriumcarbonat, Natriumphosphat ist dem der Baryumsalze gleich. Unterschiede zeigen folgende Reagentien:

1. Schwefelsäure und schwefelsaure Salze fällen nur aus concentrirten Lösungen Calciumsulfat $CaSO_4$ als weissen Niederschlag aus, nicht aus verdünnten. Gypswasser bewirkt natürlich keinen Niederschlag.

2. Kieselfluorwasserstoff: kein Niederschlag.

3. Kaliumchromat: kein Niederschlag.

4. Ammoniumoxalat fällt sofort, aus äusserst verdünnten Lösungen allmälig, namentlich beim Erwärmen, einen weissen krystallinischen Niederschlag von Calciumoxalat $CaC_2O_4 + H_2O$, der sich nicht in Essigsäure, wohl aber in Salzsäure löst.

Am Platindraht im Schmelzraum der Bunsen'schen Flamme erhitzt, färbt Chlorcalcium die Flamme gelbroth und giebt ein charakteristisches Spectrum.

Gruppe V: Metalle, welche durch keines der vorher benutzten Fällungsmittel fällbar sind.

19. Magnesium Mg.

Verhalten der wässerigen Lösung von Magnesiumsulfat $MgSO_4 + 7H_2O$.

1. Zusatz von Ammoniak: weisser, voluminöser Niederschlag von Magnesiumhydroxyd $Mg(OH)_2$, welcher sich auf Zusatz von Chlorammoniumlösung und ebenso in anderen Ammonsalzen löst. Da bei der Umsetzung des Magnesiumsulfats mit Ammoniak sich eine gewisse Quantität Ammoniumsulfat bildet, so geht etwas Magnesiumhydroxyd in Lösung, die Fällung ist unvollständig.

2. Natronlauge fällt Magnesiumhydroxyd, in Chlorammoniumlösung löslich.

3. Natriumcarbonatlösung fällt bas. kohlensaure Magnesia $4(MgCO_3) + Mg(OH)_2$. Die freiwerdende Kohlensäure hält einen Theil der kohlensauren Magnesia als doppeltkohlensaures Salz in Lösung.

4. Versetzt man die Magnesiumsulfatlösung mit Ammoniak, dann mit soviel Chlorammoniumlösung, dass eine klare Lösung entsteht („Magnesiamischung") und setzt nun Natriumphosphat hinzu, so scheidet sich Ammoniummagnesiumphosphat, phosphorsaure Ammonmagnesia, $MgNH_4PO_4 + 6H_2O$ als weisser, im ersten Augenblick amorpher, bald krystallinisch werdender Niederschlag aus. Aus verdünnten Lösungen scheidet sich

der Niederschlag erst nach mehrstündigem bis 24 stündigem Stehen aus. Ein kleiner Theil der Probe wird mit Essigsäure versetzt: klare Lösung. Der grössere Theil wird abfiltrirt, der Niederschlag getrocknet und erhitzt: er geht unter Entweichen von Ammoniak in pyrophosphorsaure Magnesia, Magnesiumpyrophosphat $Mg_2P_2O_7$ über.

3. Am Platindraht in den Schmelzraum der Bunsenschen Flamme gebracht, bewirken Magnesiumsalze keine Färbung der Flamme, jedoch entweicht die Säure unter Bildung von Magnesiumoxyd MgO, welches im weissglühenden Zustand stark leuchtet.

20. Kalium K.

Die Kaliumsalze sind in Wasser löslich, die normalen Salze reagiren neutral, mit Ausnahme der Salze der Kohlensäure, Borsäure, schwefligen Säure, Chromsäure, Phosphorsäure, Schwefelwasserstoff, welche auf Lacmus alkalisch reagiren. Die Lösungen der Kaliumsalze [Chlorkalium oder Kaliumnitrat] zeigen folgendes Verhalten:

1. Concentrirte Lösung von Weinsäure fällt weissen körnig-krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kali (Monokaliumtartrat) $HKC_4H_4O_6$ aus concentrirten Lösungen sofort, aus verdünnten langsam oder garnicht. Empfindlicher als mit Weinsäure selbst ist die Reaction mit saurem weinsaurem Natron.

2. Platinchlorid giebt einen schweren gelben mikrokrystallinischen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid K_2PtCl_6. In verdünnteren Lösungen entsteht der Niederschlag erst allmälig, die Ausscheidung wird befördert durch Zusatz von Alkohol. Aeusserlich genau dieselbe Reaction geben Ammonsalze. Bei Gegenwart derselben ist die Reaction also nicht beweisend, die Ammonsalze sind dann vorher durch Glühen zu entfernen.

3. Ein Körnchen des Salzes mit etwas Wasser befeuchtet am Platindraht in den Schmelzraum der Bun-

sen'schen Flamme gebracht, färbt dieselbe bläulich, bei minimaler Beimischung von Natriumsalzen röthlich. Durch ein dunkelblaues Kobaltglas von hinreichender Dicke betrachtet, erscheint die Flamme purpurfarben, auch bei gleichzeitiger Gegenwart von Natriumsalzen. Die Kaliumflamme erzeugt ein charakteristisches Spectrum.

21. Natrium Na.

Die Natriumsalze zeigen im Allgemeinen dasselbe Verhalten, wie die Kaliumsalze. Das oxalsaure Salz $C_2O_4Na_2$ ist jedoch in Wasser schwer löslich, Die Reactionen derselben [Chlornatrium] sind wesentlich negativer Natur.

1. Zusatz von Weinsäure bewirkt keinen Niederschlag.

2. Platinchlorid bewirkt keinen Niederschlag.

3. Bringt man ein Körnchen Chlornatrium mit etwas Wasser angefeuchtet am Platindraht in den Schmelzraum der Bunsen'schen Flamme, so färbt sich dieselbe intensiv gelb und zeigt ein charakteristisches Spectrum. Mischungen von Kaliumsalzen und Natriumsalzen zeigen die charakteristische Natriumfärbung, selbst bei sehr bedeutendem Ueberwiegen der Kaliumsalze. Das Kalium lässt sich durch Betrachtung der Flamme durch ein blaues Glas erkennen, welches die gelben Strahlen nicht durchlässt.

22. Ammonium NH_4.

Die Ammonsalze sind in Wasser leicht löslich, die Lösungen zeigen gegen Lacmus dasselbe Verhalten, wie Kalium- und Natriumsalze; sie sind beim Erhitzen sämmtlich theils unzersetzt, theils zersetzt flüchtig.

1. Eine kleine Quantität Chlörammonium wird im Glühröhrchen erhitzt: das Salz verflüchtigt sich vollständig aus dem unteren Theil der Röhre ohne zu schmelzen, setzt sich im oberen kälteren Theil wieder an: Sublimation.

2. Eine kleine Probe Chlorammonium wird auf dem Platinblech erhitzt: es verdampft ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

3. Bei Zusatz von Platinchlorid zu einer Lösung von Chlorammonium entsteht sofort ein gelber Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid $(NH_4Cl)_2PtCl_4$. Derselbe ist bei langsamer Ausscheidung aus verdünnter Lösung deutlich krystallinisch. Seine Abscheidung aus verdünnten Lösungen wird durch Zusatz von Alkohol befördert.

4. Beim Erhitzen der Chlorammoniumlösung mit Natronlauge entweicht Ammoniak, erkennbar an seinem Geruch, Bläuung von angefeuchtetem rothen Lacmuspapier, welches man über die Mündung des Glases hält, weiterhin an der Bildung von Nebeln, wenn man einen mit Salzsäure benetzten Glasstab an die Mündung hält. Ein weiteres sehr sicheres und feines Erkennungsmittel für freies Ammon ist Filtrirpapier mit etwas Mercuronitratlösung befeuchtet. Dasselbe färbt sich, an oder in die Mündung des Reagensglases gehalten, schwarz unter Bildung von salpetersaurem Diquecksilberamin $NO_3(NH_2Hg_2)$. — Die Austreibung des Ammons erfolgt auch, wenngleich langsamer, in der Kälte, selbst durch schwächere Basen, wie Calciumhydroxyd und Magnesiumhydroxyd. Man macht davon Gebrauch z. B. beim Nachweis von Ammon im Harn, da Natronlauge Harnstoff und andere N-haltige Körper zersetzen würde.

5. Selbst sehr verdünnte Lösungen von Ammonsalzen geben mit Nessler'schem Reagens (Auflösung von Quecksilberjodid in Jodkalium alkalisirt) einen röthlichgelben bis röthlich-braunen Niederschlag von Quecksilberammoniumjodid $Hg_2NJ + H_2O$. Bei äusserster Verdünnung entsteht kein Niederschlag, sondern nur Orangefärbung der Flüssigkeit (allgemein angewendet zum Nachweis von Ammon in Gebrauchswasser).

B. Säuren.

23. Kohlensäure CO_2

nur als Anhydrid bekannt, das Hydrat CO_3H_2 nur hypothetisch in den Salzen angenommen. Von den kohlensauren Salzen sind die kohlensauren Alkalien in Wasser leicht löslich mit alkalischer Reaction, Magnesium-, Calcium-, Baryum- und Strontiumcarbonat unlöslich, jedoch etwas löslich in Wasser, welches freie Kohlensäure enthält, unter Bildung doppeltkohlensaurer Salze. Magnesiumcarbonat löst sich auch in Chlorammoniumlösung. Die Verbindungen, in denen der Wasserstoff durch schwere Metalle ersetztist, sind im Allgemeinen unlöslich, jedoch kommen manche durch die Gegenwart anderer Körper bedingte Ausnahmen vor: so löst sich Kupfercarbonat bei Gegenwart von 2fach kohlensauren Alkalien, Bleicarbonat und Zinkcarbonat bei Gegenwart von Alkalihydrat, Silbercarbonat, Kupfercarbonat, Zinkcarbonat, Eisenoxydulcarbonat (Ferrocarbonat) bei Gegenwart von Ammonsalzen. Uebergiesst man ein kohlensaures Salz [Calciumcarbonat] mit einer starken Säure (Salzsäure), so entweicht Kohlensäure unter Aufbrausen. Die Kohlensäure wird erkannt: 1. durch Einleiten in Kalkwasser (Lösung von Calciumhydroxyd in Wasser): Trübung unter Bildung von kohlensaurem Kalk $CaCO_3$, 2. durch Einführen eines mit Barytwasser benetzten Glasstabes in das Reagensglas: das Barytwasser überzieht sich mit einer Haut von Baryumcarbonat $BaCO_3$.

24. Schwefelwasserstoff H_2S.

Von den Salzen der Schwefelwasserstoffsäure, Schwefelmetallen, Sulfiden sind die der Alkalimetalle, Magnesium und der Erdmetalle mit alkalischer Reaction in Wasser löslich, die anderen unlöslich.

1. Versetzt man eine Lösung von Schwefelammo-

nium oder Schwefelkalium mit Salzsäure, so entweicht Schwefelwasserstoff unter Aufbrausen, erkennbar an seinem Geruch, sowie an der Schwärzung eines in die Mündung des Reagensglases geschobenen, mit Bleiacetatlösung getränkten Filtrirpapierstreifens unter Bildung von Schwefelblei PbS.

2. Da Schwefelwasserstoff eine sehr schwache Säure ist, so dissociiren sich die Lösungen der Schwefelalkalien fortdauernd. Dies ist der Grund, warum man auch ohne Zusatz von Säuren die Bleireaction erhält, wenn man das Bleipapier über die Lösung der Schwefelalkalien resp. des Schwefelammonium bringt.

3. Verdünnte Lösungen von Schwefelalkalien färben sich bei Zusatz von Natronlauge und Nitroprussidnatrium rothviolet, bei Zusatz von alkalischer Bleilösung braun.

25. Schweflige Säure SO_2.

Die schweflige Säure ist nur als Anhydrid SO_2 bekannt, das Hydrat SO_3H_2 nur hypothetisch, in Salzen angenommen. Die schweflige Säure bildet 2 Reihen von Salzen: Sulfite. Die normalen, secundären, reagiren, soweit sie in Wasser löslich sind, alkalisch, die primären schwach sauer. Die Alkalisalze sind in Wasser löslich, die Salze der anderen Metalle zeigen kein einheitliches Löslichkeitsverhalten.

1. Schwefligsaures Natron [Mononatriumsulfit, primäres Natriumsulfit $NaHSO_3$] mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, entwickelt unter Aufbrausen Schwefligsäureanhydrid SO_2, erkennbar an dem stechenden Geruch. Eine Lösung von Kaliumpermanganat zu der Mischung zugetropft, wird sofort entfärbt unter Bildung von Manganosulfat und Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure.

2. Uebergiesst man Zink mit Salzsäure und tropft dazu, nachdem das Wasserstoffgas sich als frei von Schwe-

felwasserstoff erwiesen hat, Lösung von Natriumsulfit, so mischt sich dem Wasserstoff Schwefelwasserstoff bei (Reduction der schwefligen Säure + Wasser zu Schwefelwasserstoff).

26. Unterschweflige Säure

ist nicht als freie Säure bekannt, die in den Salzen hypothetisch angenommene Unterschwefligsäure $H_2S_2O_3$ zersetzt sich, aus den Salzen durch stärkere Säuren in Freiheit gesetzt, alsbald unter Ausscheidung von Schwefel und Bildung von schwefliger Säure



$$H_2S_2O_3 = S + SO_2 + H_2O.$$

Von den Salzen der unterschwefligen Säure (Hyposulfite) sind die Alkalisalze leicht löslich, die anderen Salze zeigen kein einheitliches Verhalten zu Wasser.

1. Eine Lösung von Natriumhyposulfit $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$ mit Salzsäure versetzt, trübt sich momentan unter Ausscheidung von gelblich gefärbtem Schwefel und Entwickelung stechenden Geruchs nach schwefliger Säure. Ist die Lösung jedoch irgend verdünnt — 1 p. m. bis 1 pCt. des Salzes —, so erfolgt die Ausscheidung von Schwefel nicht momentan, sondern erst nach einiger Zeit oder beim Erwärmen. In verdünnten Lösungen ist darnach die unterschweflige Säure eine beschränkte Zeit existenzfähig. Aus ganz verdünnten Lösungen — unter 1 p. m. — scheidet sich der Schwefel beim Erwärmen mit Säuren nicht mit gelber Farbe, sondern — wenigstens zunächst — als bläulich-weisser Hauch aus. Gleichzeitig entwickelt sich neben der schwefligen Säure auch Schwefelwasserstoff.

2. Tropft man in eine Lösung von Silbernitrat eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron, so entsteht ein im ersten Moment gelblich-weisser Niederschlag von unterschwefligsaurem Silber $Ag_2S_2O_3$, welcher sich unter den Augen des Beobachters gelb, orange, braun, schwarz färbt. Diese Farbenveränderung beruht auf der Spaltung des

unterschwefligsauren Silber in Schwefelsilber Ag_2S und Schwefelsäure



$$Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S + SO_4H_2.$$

Das schwarze Schwefelsilber bringt, indem es sich dem unterschwefligsauren Silber beimischt, die erwähnte Nuance der Färbung hervor.

27. Schwefelsäure SO_4H_2.

Die neutralen (normalen) schwefelsauren Salze, Sulfate sind in Wasser mit neutraler Reaction löslich, mit Ausnahme des Baryumsulfats und Bleisulfats, welche unlöslich, des Strontiumsulfats, welches sehr schwer, und des Calciumsulfats, welches schwer löslich ist. Bleisulfat löst sich sehr leicht in einer Lösung von essigsaurem Ammon.

1. Chlorbaryum erzeugt in den Lösungen der Schwefelsäure und schwefelsauren Salze einen feinpulverigen, schweren, in Wasser, Salzsäure und Salpetersäure unlöslichen Niederschlag von Baryumsulfat $BaSO_4$. Bringt man Chlorbaryum zu concentrirter Salzsäure, so kann sich ein krystallinischer Niederschlag von Chlorbaryum ausscheiden. Derselbe ist von Baryumsulfat, abgesehen von seinem Aeusseren, sehr leicht dadurch zu unterscheiden, dass er sich auf Zusatz von Wasser leicht löst.

2. Mischt man ein schwefelsaures Salz [Natriumsulfat] mit Natriumcarbonat und erhitzt das Gemisch auf der Kohle vor dem Löthrohr, so bildet sich Schwefelnatrium.

28. Salzsäure HCl.

Die Salze der Salzsäure, Chloride sind alle in Wasser mit neutraler Reaction löslich mit Ausnahme von Chlorsilber (Silberchlorid), Quecksilberchlorür (Mercurochlorid) und Chlorblei (Bleichlorid).

1. Setzt man zu verdünnter Salzsäure oder der Lösung eines Chlorids [Chlornatrium] Silbernitrat, so ent-

steht ein weisser, käsiger Niederschlag von Chlorsilber AgCl. Man theile die durchgeschüttelte Probe in 3 Theile.

a) Beim Stehenlassen am Licht färbt sich das Chlorsilber bläulich (Beimischung von metallischem Silber oder Silberchlorür).

b) Zu dem zweiten Drittheil füge man Ammoniak: das Chlorsilber löst sich leicht auf (Unterschied von Jodsilber und Bromsilber, welche unlöslich resp. schwerlöslich sind), beim Ansäuern der Lösung mit Salpetersäure fällt das Chlorsilber wieder aus.

c) Bei Zusatz von Salpetersäure löst sich das Chlorsilber nicht.

2. Erhitzt man Salzsäure mit Mangansuperoxyd (Braunstein) MnO_2 oder Bleisuperoxyd PbO_2, so entwickelt sich Chlorgas, kenntlich am Geruch und der bleichenden Wirkung auf Pflanzenfarbe: Filtrirpapierstreifen mit Indigolösung angefeuchtet, wird beim Einführen in das Reagensglas entfärbt, ebenso Lacmuspapier.

29. Salpetersäure NO_3H.

Die salpetersauren Salze, Nitrate sind sämmtlich in Wasser mit neutraler Reaction löslich, mit Ausnahme einiger bas. salpetersauren Salze, namentlich des bas. salpeters. Wismuth (Wismuthsubnitrat), Blei, Quecksilber (basisches Mercurinitrat und Mercuronitrat).

1. Erhitzt man Kalisalpeter KNO_3 im Glühröhrchen, so schmilzt er unter Entwickelung von Sauerstoff (ein glimmender Holzspahn flammt auf bei Einführung in die Röhre) und Bildung von salpetrigsaurem Kali, Kaliumnitrit KNO_2.

2. Schmilzt man etwas Kalisalpeter im Tiegel und wirft auf die Schmelze ein Stückchen Holzkohle, so verbrennt dieselbe unter lebhafter Feuererscheinung.

3. Löst man in einer Kaliumnitratlösung Ferrosulfat oder Ferroammoniumsulfat bis nahe zur Sättigung unter Erwärmen, lässt völlig erkalten und giesst diese

Lösung dann vorsichtig auf concentrirte Schwefelsäure, welche sich in der Quantität von 1—2 ccm in einem zweiten Reagensglas befindet (man lässt die eisenhaltige Lösung an der Wand des stark geneigten Reagensglases mit Schwefelsäure herabrinnen), so bildet sich an der Berührungsebene beider Flüssigkeiten ein brauner Ring, welcher sich bei vorsichtigem Schütteln verbreitert, bei stärkerem Schütteln verschwindet, indem gleichzeitig starke Erhitzung eintritt und das Reagensglas sich mit gelblichrothen Dämpfen von salpetriger Säure erfüllt. Die Reaction beruht auf der Reduction der Salpetersäure durch das Ferrosulfat zu Stickoxyd NO, welches seinerseits sich in der überschüssigen Ferrosulfatlösung mit brauner Farbe löst. Erhitzt sich die Flüssigkeit beim Mischen der Schwefelsäure mit der wässerigen Lösung, so entweicht das Stickoxyd und oxydirt sich an der Luft. Die Reaction gilt auch für salpetrigsaure Salze.

4. Schichtet man eine sehr verdünnte Lösung eines salpetersauren Salzes auf diphenylaminhaltige Schwefelsäure, so entsteht an der Berührungsebene eine tiefblau gefärbte Zone, die sich bei gelindem Schütteln verbreitert, bei stärkerem verschwindet. Die Reaction ist namentlich zur Erkennung sehr kleiner Mengen von Nitraten z. B. im Wasser geeignet, gilt aber, wie die vorige, auch für Nitrite.

5. Freie Salpetersäure erkennt man durch Erhitzen mit einem Stückchen Federfahne (oder Wollfaden): Gelbfärbung derselben. Herausgenommen, abgespült, dann mit Ammoniak befeuchtet, wird die Federfahne orange. Ist Eiweiss zur Hand, so kann auch dieses benutzt werden (siehe weiter unten die Kapitel „Milch“ und „Blutserum“).

30. Phosphorsäure PO_4H_3.

Die „gewöhnliche“ „dreibasische“ oder Orthophosphorsäure bildet 3 Reihen von Salzen, Phosphate, primäre, secundäre und tertiäre. Die Alkalisalze sind in Wasser löslich, und zwar reagiren die primären Salze

z. B. NaH_2PO_4 sauer, die secundären (Na_2HPO_4) alkalisch, die tertiären (Na_3PO_4) stark alkalisch. Die Salze aller anderen Metalle sind (mit Ausnahme einiger primärer, z. B. $(PO_4H_2)_2Ca + H_2O$) in Wasser unlöslich. Die Phosphorsäure und phosphorsauren Salze zeigen folgende Reactionen:

1. Setzt man zu der Lösung eines phosphorsauren Salzes [Natriumphosphat Na_2HPO_4] Magnesiamischung, so scheidet sich sofort oder bei sehr verdünnten Lösungen nach einiger Zeit Ammoniummagnesiumphosphat, phosphorsaure Ammonmagnesia $MgNH_4PO_4 + 6H_2O$ aus (siehe bei Magnesium). Der Niederschlag löst sich leicht in Säuren, selbst in Essigsäure, die Reaction ist also in sauren Lösungen nicht anwendbar.

2. Bei Zusatz von Uranylnitrat $UrONO_3$ zu der mit etwas Essigsäure angesäuerten Lösung entsteht ein gelblich-weisser Niederschlag von Uranylphosphat $(UrO)_2HPO_4$. Der Niederschlag ist leicht löslich in Salzsäure, dagegen nicht in Essigsäure, die Reaction ist also in salzsauren oder salpetersauren Lösungen direct nicht anwendbar, sondern erst dann, wenn man eine solche Lösung in eine essigsaure übergeführt hat. Dies geschieht durch Alkalisiren der Lösung mit Ammoniak und Wiederansäuern mit Essigsäure.

3. Bringt man zu 1—2 ccm einer Lösung von molybdänsaurem Ammon in Salpetersäure, die sich in einem Reagensglas befindet, einen bis einige Tropfen einer Phosphorsäure enthaltenden Flüssigkeit, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und alsbald scheidet sich ein lebhaft gelber Niederschlag ab, der sich zum Theil an den Wänden des Reagensglases ansetzt. Der Niederschlag enthält Molybdänsäure, Ammon und wenig Phosphorsäure, hat jedoch keine constante Zusammensetzung. Die Reaction ist von grosser Feinheit, muss jedoch vorsichtig angestellt werden. Da der Niederschlag in phosphorsauren Salzen löslich ist, so darf man die Reaction nicht umgekehrt anstellen, auch nicht

gleich von vornherein zuviel von der auf Phosphorsäure zu prüfenden Flüssigkeit hinzusetzen. Der Niederschlag ist ganz unlöslich in Säuren, man kann also saure Lösungen direct prüfen, dagegen ist er löslich in Ammoniak.

4. Auf Zusatz von Silbernitrat entsteht ein gelblicher, in Salpetersäure leicht löslicher Niederschlag von Silberphosphat Ag_3PO_4.

31. Oxalsäure $C_2O_4H_2$, $2H_2O$.

1. Die Oxalsäure schmilzt beim Erhitzen auf dem Platinblech und verbrennt ohne zu verkohlen; sie ist leicht in Wasser löslich.

2. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure spaltet sie sich in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser. Das Kohlenoxyd brennt mit blauer Flamme. Kohlensäure und Kohlenoxyd sind secundäre Spaltungsproducte der ursprünglich gebildeten Ameisensäure.

3. Von den oxalsauren Salzen sind die der Alkalimetalle in Wasser löslich, die anderen mehr oder weniger schwer löslich; auch von den Alkalisalzen ist das Kaliumsalz C_2O_4HK ziemlich schwer löslich, und noch schwerer das Natriumsalz $C_2O_4Na_2$ (das „Kleesalz" ist häufig $C_2O_4HK + C_2H_2O_4 + 2H_2O$).

4. Lösungen neutraler oxalsaurer Salze — Oxalate — [oxalsaures Ammon] zeigen folgendes Verhalten:

1. Chlorcalciumlösung sowie Gypswasser (Calciumsulfat) bewirken in der Lösung einen feinpulverigen Niederschlag von Calciumoxalat — oxalsaurem Kalk — $C_2O_4Ca + H_2O$, der sich nicht in Essigsäure, dagegen — etwas träge — in Salzsäure löst. Derselbe (aus einer zweiten Quantität dargestellt, ausgewaschen und getrocknet) geht beim Erhitzen zum Glühen in ein Gemisch von Calciumcarbonat und Calciumoxyd über. Der Rückstand mit Wasser angefeuchtet, reagirt alkalisch und braust beim Uebergiessen mit Säuren.

2. Silbernitrat fällt oxalsaures Silber $C_2Ag_2O_4$ als

weissen Niederschlag, der sich schwer in Salpetersäure, leicht in Ammoniak löst (Möglichkeit der Verwechselung mit Salzsäure).

32. Borsäure $B(OH)_3$.

Von den borsauren Salzen sind die Verbindungen mit den Alkalimetallen in Wasser löslich, zum Theil mit alkalischer Reaction, die anderen unlöslich oder schwer löslich. Die Borsäure ist eine sehr schwache Säure.

1. Erhitzt man Borax ($B_4O_7Na_2 + 10H_2O$) am Platindraht, so bläht er sich auf und schmilzt zu einem farblosen Glas $B_4O_7Na_2$: Boraxglas, welches Metalloxyde auflöst. Auch Borsäure selbst schmilzt zu einem Glas.

2. Vermischt man Borax in einem Tiegel mit etwas concentrirter Schwefelsäure und Alkohol, so brennt der Alkohol, entzündet, mit grüner Flamme. Die Gegenwart von Kupfer und Baryumsalzen macht die Reaction unsicher, auch grosser Gehalt an Chloriden kann zu Täuschungen führen in Folge der Bildung von Chloräthyl, welches mit grüngesäumter Flamme brennt.

3. Versetzt man ein borsaures Salz mit Salzsäure bis zur schwach, aber deutlich sauren Reaction, taucht einen Curcuma-Papierstreifen zur Hälfte in die Mischung und dampft auf dem Wasserbad ein, so färbt sich das Curcumapapier, soweit es in die Mischung eintaucht, braunroth: mit Alkali benetzt, wird es schwärzlich.

33. Chromsäure CrO_3

ist nur als Anhydrid bekannt, den normalen Salzen liegt das Hydrat CrO_4H_2 zu Grunde. Die Chromsäure bildet roth gefärbte prismatische Krystalle, die sich leicht in Wasser lösen. Sehr starkes Oxydationsmittel. Von den chromsauren Salzen sind die Verbindungen mit Alkalimetallen leicht in Wasser löslich: die normalen Salze (CrO_4K_2) mit gelber Farbe und alkalischer Reaction,

die sauren ($K_2Cr_2O_7$) mit rothgelber Farbe und neutraler Reaction.

1. Leitet man in die mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Kaliumchromat [K_2CrO_4 oder $K_2Cr_2O_7$] Schwefelwasserstoff ein, so trübt sie sich unter Ausscheidung von Schwefel (Oxydation des Schwefelwasserstoffes) und färbt sich grün unter Bildung von Chromoxyd Cr_2O_3 resp. Chromchlorid $CrCl_3$ (Reduction der Chromsäure).

2. Erhitzt man ein chromsaures Salz mit Salzsäure und Alkohol, so färbt sich die Lösung grün (Chromoxyd) und giebt Aldehydgeruch (Oxydation des Alkohols).

3. Kaliumchromat CrO_4K_2 giebt mit Chlorbaryumlösung einen gelben, in Essigsäure unlöslichen, in Salpetersäure und Salzsäure löslichen Niederschlag von Baryumchromat $BaCrO_4$.

4. Bleiacetat giebt einen gelben, in Essigsäure und wenig Salpetersäure unlöslichen Niederschlag von Bleichromat $PbCrO_4$.

34. Ferrocyanwasserstoffsäure $H_4Fe(CN)_6$ oder H_4FeCy_6.

1. Aus einer concentrirten Lösung von Ferrocyankalium, Kaliumferrocyanid $K_4FeCy_6 + 3H_2O$ scheidet sich bei Zusatz von Salzsäure die freie Säure als Anfangs farbloser, bald sich bläuender, krystallinischer Niederschlag aus (die Lösung der freien Säure ist ein äusserst empfindliches Reagens auf gelöstes Eiweiss und Albumosen).

2. Bei vorsichtigem Erhitzen im Porzellantiegel werden die gelben durchsichtigen Krystalle von Ferrocyankalium an der Oberfläche undurchsichtig weiss unter Verlust von Krystallwasser; bei stärkerem Erhitzen zersetzt sich das Salz in Kaliumcyanid KCN, kohlenstoffhaltiges Eisen und Stickstoff. War es vorher nicht ganz entwässert, so kann auch Cyanwasserstoff (Blausäure) HCN entweichen. Erhitzt man das vorher entwässerte Salz nach sorgfältiger Durchmischung mit einem gleichen Gewicht Mangan-

superoxyd (Braunstein) MnO_2 oder einer anderen passenden oxydirenden Verbindung, so bildet sich nicht Kaliumcyanid, sondern Kaliumcyanat (bezw. Kaliumisocyanat) KCNO. Dasselbe lässt sich aus dem Rückstand durch Erhitzen mit 95 proc. Alkohol ausziehen und scheidet sich aus der filtrirten alkoholischen Lösung beim Erkalten krystallinisch aus. Es bildet das Ausgangsmaterial für die künstliche Darstellung des Harnstoffs.

3. Die Reactionen der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Ferro- und Ferrisalzen, sowie mit Kupfersalzen siehe bei den betreffenden Metallen.

35. Chlorsäure ClO_3H.

1. Die freie Chlorsäure ClO_3H ist nur in wässeriger stark sauer reagirender Lösung bekannt. Dieselbe wirkt stark oxydirend. Die chlorsauren Salze, Chlorate sind sämmtlich in Wasser löslich; sie wirken bei Zusatz von Salzsäure gleichfalls stark oxydirend, namentlich beim Erwärmen, auf organische Substanzen, besonders auf Proteinsubstanzen, daher die Anwendung bei der Aufsuchung metallischer Gifte in Leichentheilen, Mageninhalt u. s. w.

2. Eine kleine Quantität von Kaliumchlorat, chlorsaures Kali ClO_3K wird im Glühröhrchen erhitzt. Das Salz schmilzt unter Entwickelung von Sauerstoff (erkennbar an der Entflammung eines in das Röhrchen geschobenen glimmenden Spahnes) und Zurückbleiben von Chlorkalium, Kaliumchlorid. Die Lösung des Rückstandes (am einfachsten zu erhalten durch Eintauchen des ein wenig abgekühlten Röhrchens in Wasser oder durch Abbrechen des unteren Theiles des Röhrchens und Erwärmen desselben mit Wasser) giebt, mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitratlösung versetzt, einen weissen käsigen Niederschlag von Chlorsilber AgCl.

3. Uebergiesst man ein wenig Kaliumchlorat mit Salzsäure und erwärmt vorsichtig, so entwickelt sich ein gelbgrünes, das Reagensglas erfüllendes Gas, von eigen-

thümlichem, sehr unangenehmem, chlorartigem Geruch. Gleichzeitig färbt sich die Salzsäure gelb. Ein mit Indigolösung getränktes Stück Fliesspapier, an die Mündung des Glases gedrückt oder in das Glas hineingeschoben, wird momentan entfärbt (schweflige Säure, sowie salpetrige Säure wirken weit langsamer). Die Reaction beruht auf dem Zerfall der ursprünglich freiwerdenden Chlorsäure in Chlor, ClO_2 und Wasser. Da die Verbindung ClO_2 schon bei geringer Temperaturerhöhung explodirt, so machen sich bei Anstellung des Versuches nicht selten kleine Detonationen bemerkbar, Gefahr ist jedoch bei genügender Vorsicht (geringe Menge des Salzes, sehr gelinde Erwärmung) ausgeschlossen.

36. Jodwasserstoffsäure HJ.

Die Jodwasserstoffsäure, eine Auflösung der gasförmigen Säure in Wasser, ist, frisch dargestellt, farblos, wird jedoch beim Stehen schnell röthlich oder bräunlich unter Bildung von Wasser und Jod, welches sich in der Jodwasserstoffsäure auflöst. Die Salze der Jodwasserstoffsäure, Jodide haben in ihren Löslichkeitsverhältnissen grosse Aehnlichkeit mit den Chloriden. Lösungen von Jodkalium, Kaliumjodid KJ[1]) zeigen folgendes Verhalten:

1. Versetzt man die Lösung mit Mangansuperoxyd und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und erwärmt, so entwickeln sich violette Dämpfe von Jod.

2. Versetzt man die Lösung mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure oder mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumnitritlösung resp. wenig Chlorwasser, so färbt sich die Lösung von freiwerdendem Jod gelb, braun bis schwarz. Schüttelt man nunmehr die Flüssigkeit mit wenig Chloroform, so färbt sich dieses

---

1) Zu den Reactionen 1, 3, 4 benutze man Lösung von ca. 1 pCt., zu 2 von ca. 1 pCt. und 1 p. m.

unter Aufnahme des freigewordenen Jods schön violet. Setzt man alsdann einige Tropfen Stärkekleister hinzu (eine Spur Stärkemehl im Reagensglas mit Wasser durchgeschüttelt, bis zur Kleisterbildung erhitzt, dann abgekühlt) und schüttelt durch, so bildet sich an der Berührungsgrenze zwischen dem Chloroform und der wässerigen Lösung eine intensiv blau gefärbte Schicht von Jodstärke (sehr scharfe und namentlich für den Nachweis des Jods im Harn wichtige Reaction).

Versetzt man die Reactionsmischung (zweite Probe) oder das abgetrennte Chloroform mit mehr Chlorwasser und schüttelt durch, so entfärbt sich das Chloroform allmälig unter Oxydation des Jods zu Jodsäure JO_3H (wichtig für die Erkennung des Jods neben Brom).

3. Versetzt man die Lösung mit Silbernitrat, so fällt gelblich-weisses, in Salpetersäure unlösliches, auch in Ammoniak fast unlösliches Jodsilber (Silberjodid) AgJ.

4. Zusatz von Quecksilberchlorid bewirkt rothen Niederschlag von Quecksilberjodid, Mercurijodid HgJ_2, welcher sich im Ueberschuss von Jodkaliumlösung leicht, von Quecksilberchlorid schwieriger wieder löst.

37. Bromwasserstoffsäure HBr.

1. Erhitzt man eine Lösung von Bromkalium (Kaliumbromid) KBr mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, so entwickeln sich braunrothe Dämpfe von Brom.

2. Versetzt man die Lösung mit Schwefelsäure und Kaliumnitrit, so bleibt sie unverändert.

3. Setzt man zu der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung Chlorwasser, so färbt sie sich, wenn sie einigermassen concentrirt ist, gelb durch freigewordenes Brom, beim Schütteln mit Chloroform färbt sich dieses gelb. Bei

dünnen Lösungen kann die Färbung mit Schwefelsäure und Chlorwasser ausbleiben, jedoch färbt sich auch in diesem Falle Chloroform, mit der Flüssigkeit geschüttelt, gelb. Enthält die Flüssigkeit gleichzeitig ein Jodid, so färbt sich das Chloroform zuerst violet; bei fortgesetztem Zusatz von Chlorwasser unter Umschütteln verschwindet jedoch die violette Färbung des Chloroforms und macht einer Gelbfärbung Platz.

4. Auf Zusatz von Silbernitrat fällt gelblich-weisses in Salpetersäure unlösliches, in Ammoniak schwer lösliches Bromsilber (Silberbromid) AgBr.

III.

Physiologisch-chemische Untersuchungen.

Kapitel I: Untersuchung der Milch.

I. Allgemeines Verhalten.

1. Die Reaction der Milch ist meistens amphoter, d. h. sie röthet blaues Lacmuspapier, bläut rothes und lässt violettes ungeändert.

2. Beim Erhitzen zum Sieden[1]) gerinnt frische Milch nicht, verändert überhaupt ihr Ansehen nicht, bei längerem Kochen bildet sich ein, im Wesentlichen aus eingedampfter Milch bestehendes, Häutchen an der Oberfläche. Der specifische Geruch der Milch tritt beim Kochen stärker hervor. Milch, die schon einige Tage alt ist, gerinnt beim Erhitzen.

1) Alle „Reactionen" oder „Proben" sind, wenn nichts Besonderes darüber angegeben ist, im Reagensglas auszuführen.

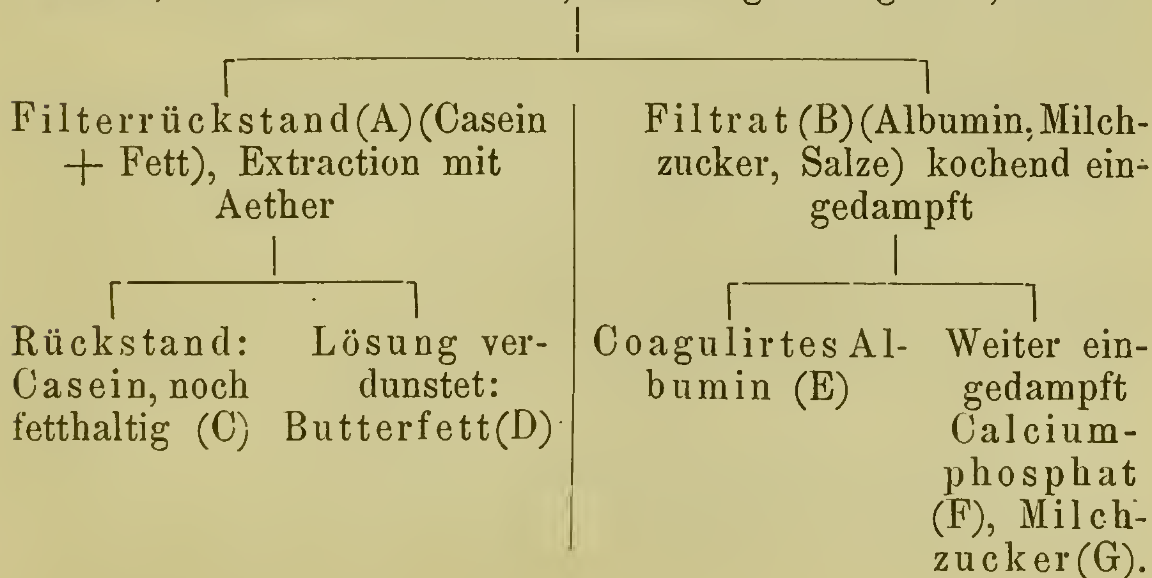
3. Auf Zusatz von Säuren gerinnt die Milch unter Ausscheidung von Casein.

4. Mischt man im Reagensglas gleiche Volumina Milch und Natronlauge und erhitzt, so färbt sich die Mischung gelb, schliesslich braun durch Einwirkung des Natrons auf den Milchzucker.

5. Schüttelt man im Reagensglas einige Ccm. Milch mit dem $1\frac{1}{2}$—2fachen Volumen Aether, so ändert sich das Ansehen der Milch nur wenig; versetzt man dagegen die Milch zuerst mit einigen Tropfen Natronlauge und schüttelt dann mit Aether, so wird sie fast durchsichtig.

6. Versetzt man eine Probe Milch mit etwas Guajaktinctur (erhalten durch Auflösen von Guajakharz in Alkohol im Reagensglas), dann mit Terpentinöl und schüttelt durch, so färbt sich die Mischung blau. Die Färbung tritt zuerst an der Berührungsstelle der Milch mit dem beim Stehenlassen sich oben ansammelnden Terpentinöl ein (Kowalewsky). Gekochte Milch zeigt die Reaction nicht. Die Milch theilt diese Eigenschaft mit dem Blut resp. Blutfarbstoff. Sie kommt, ebenso wie der Milch, auch den Eiweisskörpern derselben zu.

II. Trennung der Milch in ihre Bestandtheile.



400 ccm Kuhmilch (Vollmilch) werden in einem Cylinderglas mit 1 l Wasser gemischt, dann vorsichtig unter Umrühren Essigsäure hinzugesetzt, bis sich das Casein in groben Flocken ausscheidet. Ein Ueberschuss von Essigsäure[1]) ist sorgfältig zu vermeiden. Man kann sich die Operation dadurch sehr erleichtern, dass man Proben in ein Bechergläschen abgiesst, Essigsäure hinzufügt und zusieht, ob das Casein dadurch grobflockiger wird. Dàs Casein schliesst das Fett vollständig ein uud reisst es mit nieder. Die Wirkung der Essigsäure besteht darin, dass sie das Alkali in Beschlag nimmt, durch dessen Vermittelung das Casein in der Milch gelöst ist. Man colirt das Gemisch durch Leinwand oder hebert die klar über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ab und colirt nur den Rest.

Das auf dem Filter bleibende Gemisch (A) von Casein und Fett wird einige Mal mit Wasser gewaschen, mit der Hand leicht abgedrückt, dann in der Reibschale mit 100 ccm Alkohol absolut. verrieben, welcher den grössten Theil des Wassers und etwas Fett aufnimmt, nach etwa einer halben Stunde abfiltrirt. Der Alkohol wird in einer Abdampfschale auf dem Wasserbad verdunstet und die Schale mit dem Rückstand aufbewahrt.

Zur Trennung von Casein und Fett wird das fetthaltige Casein in einen trockenen Kolben gebracht, mit ca. 100 ccm Aether übergossen, gut durchgeschüttelt und 24 Stunden stehen gelassen, dann filtrirt.

Das auf dem Filter bleibende Casein (C) wird einmal mit Aether nachgewaschen, dann zwischen Filtrirpapier abgepresst und nun in einer Reibschale so lange gerieben, bis das noch etwas fetthaltige Casein ein staubiges weisses Pulver bildet.

Die ätherische Lösung (D) giesst man in die Ab-

1) Hierunter ist stets die officinelle 30proc. Säure verstanden, 1,041 spec. Gew. Vergl. hierüber die Reagentientabelle am Ende des Buches.

dampfschale, in welcher der Alkoholauszug verdunstet war, überlässt die Lösung der freiwilligen Verdunstung an einem geschützten Ort, entfernt schliesslich durch Eindampfen auf dem Wasserbad das anhängende Wasser sowie Alkohol und Aetherreste und erhält so das Butterfett.

Die vom Casein abcolirte Flüssigkeit (B) wird durch Papier filtrirt, in einem verzinnten Blechgefäss oder in einer emaillirten Eisenschale kochend auf etwa die Hälfte eingedampft. Dabei scheidet sich das Albumin (E) in groben weissen Flocken aus, von welchen abfiltrirt wird. Man wäscht das Albumin einige Male mit heissem Wasser aus. Das Filtrat vom Albumin wird auf freiem Feuer weiter eingedampft, bis es stark zu stossen anfängt. Das Stossen beruht auf der Ausscheidung von Calciumphosphat (F). Man filtrirt wiederum ab und dampft nun vollends auf dem Wasserbad ein; die syrupöse Lösung liefert beim Stehenlassen bis zum nächsten Tage eine reichliche Krystallisation von Milchzucker.

Eigenschaften und Reactionen der erhaltenen Verbindungen.

1. Coagulirtes Albumin (E).

(Reactionen der coagulirten Albumine (Albuminate) überhaupt.)

1. Xanthoprotein-Reaction. Eine etwa erbsengrosse Probe wird im Reagensglas mit Salpetersäure (von 1,2 spec. Gew.) erhitzt: das Eiweiss färbt sich dabei gelb, indem gleichzeitig eine gelbgefärbte Lösung entsteht. Man lässt völlig erkalten und übersättigt mit Natronlauge. Die Lösung färbt sich orange, ebenso nehmen die noch ungelösten Eiweisspartikelchen Orangefärbung an. Die Reaction beruht auf dem Uebergang der in dem Eiweissmolecül enthaltenen aromatischen Gruppe in Nitroderivate.

2. Millon'sche Reaction. Man übergiesst eine Probe

mit einigen ccm. Wasser, setzt dann etwas Millon'sche Quecksilberlösung hinzu und erhitzt zum Sieden. Das Eiweiss färbt sich ziegelroth. Die Reaction ist auf die im Eiweiss vorhandene Tyrosingruppe zurückzuführen; sie kommt in ausgeprägter Weise dem Tyrosin zu, sowie allen Derivaten des Benzols, in welchen ein H des Benzols durch OH ersetzt ist (O. Nasse).

3. Verhalten zu alkalischer Bleilösung. Man versetzt einige ccm. Natronlauge mit 2 Tropfen neutral. Bleiacetatlösung. Der anfangs entstehende Niederschlag von Bleihydroxyd löst sich beim Umschütteln auf. Mit dieser alkalischen Bleilösung erhitzt man eine Probe des Eiweiss: die Mischung färbt sich schwarz in Folge der Bildung von Schwefelblei: ein Theil des Schwefels ist im Eiweiss in unoxydirter Form vorhanden und durch Alkalien als Schwefelkalium resp. -natrium abspaltbar.

4. Reaction von Adamkiewicz. Man verreibt einen Theil des Eiweisses in einer kleinen Reibschale mit etwas Alkohol absolut., filtrirt, presst ab und verreibt dann mit einigen ccm. Aether, filtrirt und presst ab. Die Hälfte des so erhaltenen Eiweiss benutzt man zu der Reaction von Adamkiewicz: man löst das Eiweiss unter Erwärmen in einigen ccm. Eisessig, kühlt die Lösung ab (durch Eintauchen in Wasser) und lässt dann an der Wand des Glases langsam concentrirte Schwefelsäure in die essigsaure Lösung des Eiweiss fliessen: die Flüssigkeiten mischen sich unter Violet- bis Purpurfärbung an der Berührungsgrenze.

5. Liebermann's Reaction. Man übergiesst die andere Hälfte des mit Alkohol und Aether behandelten Eiweiss mit einigen ccm. rauchender Salzsäure und erwärmt: blaue Lösung, die beim Stehen verblasst resp. mehr violet wird.

6. Nachweis von Stickstoff. Eine kleine Probe von mit Alkohol und Aether behandeltem, durch Verdunsten des Aethers getrockneten Eiweiss mischt man mit etwa

dem 5 bis 10fachen Vol. Natronkalk und erhitzt das Gemisch in einem engen, trockenen Reagensglas oder im Glühröhrchen (unten zugeschmolzenes Glasröhrchen von ca. 8 mm lichtem Durchmesser, ca. 9—10 cm lang): Entwicklung von Ammoniak. (Geruch. — Alkalische Reaction der Dämpfe. — Nebelbildung mit einem mit Salzsäure benetzten Glasstab, Schwarzfärbung eines in Mercuronitratlösung getauchten, zwischen Fliesspapier abgedrückten Fliesspapierstreifens.)

Die Prüfung auf Stickstoff mit Natronkalk versagt bei gewissen Bindungsformen des Stickstoffs, z. B. bei den Nitroverbindungen. Allgemeiner verwendbar und auch feiner ist die Lassaigne'sche Probe. Man erhitzt die Substanz mit einem linsengrossen Stückchen Natrium (oder Kalium) in einem engen Reagensglas, wobei heftige Reaction eintritt. Nachdem das Reagensglas sich etwas abgekühlt hat, taucht man es in 10 ccm Wasser ein, welches sich in einem kleinen Becherglas befindet: das Reagensglas springt dabei, sein Inhalt löst sich in Wasser auf. Bei Gegenwart von Stickstoff enthält die Lösung Cyannatrium. Man filtrirt, versetzt das Filtrat mit einem Tropfen Eisenchloridlösung und einigen Tropfen Ferrosulfatlösung, erwärmt, das Cyannatrium geht dabei in Ferrocyannatrium über. Man kühlt ab und säuert mit Salzsäure an: Grünfärbung resp. Blaufärbung durch Bildung von Berlinerblau. — Bei Substanzen, welche sehr reich an Schwefel sind, kann diese Reaction misslingen, indem sich Schwefelcyannatrium bildet. Dieses lässt sich vermeiden, wenn man die zu untersuchende Substanz mit Eisenpulver mischt.

7. Prüfung auf Schwefel. Man verreibt 0,1 bis 0,2 g der Substanz mit dem 30fachen Gewicht Salpetermischung (3 Th. Kaliumnitrat + 1 Th. Natriumcarbonat), erhitzt das Gemisch im Tiegel oder Schälchen langsam vom Rande her, bis völlige Schmelzung und Verbrennung der Kohle eingetreten ist. Der Schwefel wird dabei zu Schwefelsäure oxydirt, welche Alkalisulfat bildet. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in Wasser unter Erwärmen, filtrirt, falls die Lösung nicht ganz klar ist, säuert mit Salzsäure an und fügt Chlorbaryumlösung hinzu: war die Substanz schwefelhaltig, so scheidet

sich sofort oder nach einiger Zeit ein Niederschlag von Baryumsulfat aus. — Da der Nachweis auf der Ueberführung von Schwefel in Schwefelsäure beruht, so darf die Substanz natürlich keine schwefelsauren Salze enthalten und die Reagentien müssen schwefelsäurefrei sein.

Für Spuren von Schwefel reicht dieses Verfahren nicht aus; man muss dann vielmehr die Lösung der Schmelze mehrmals mit Salzsäure zur Trockne dampfen, um die Salpetersäure zu vertreiben. Uebergiesst man den alsdann bleibenden Rückstand mit Wasser, so ist die Lösung nicht selten durch Kieselsäure getrübt; sie muss dann nochmals filtrirt werden, da absolute Klarheit der Lösung unbedingt erforderlich ist. — Auch der Schwefel lässt sich durch Glühen mit Natrium (oder Kalium) nachweisen; derselbe geht dabei in Schwefelnatrium über. In manchen Fällen genügt auch das Erhitzen mit Natriumcarbonat. Vergl. hierüber sowie über den Nachweis des Schwefelnatrium das Kapitel „Galle", Abschnitt „Taurin".

2. Das Calciumphosphat (F)

wird mit Wasser gewaschen, dann durch Aufgiessen von 20 ccm verdünnter Salzsäure (1 Th. Salzsäure, 2 Th. Wasser) auf das Filter gelöst. Das Filtrat ist häufig etwas trüb, lässt sich aber durch Stehenlassen und mehrmaliges Filtriren oder auch durch mehrmaliges Zurückgiessen auf das Filter klären. Der grösste Theil desselben wird mit Ammoniak alkalisirt, mit Essigsäure wieder angesäuert, dann in 2 Theile getheilt: ein Theil zum Nachweis des Calcium mit Ammoniumoxalat versetzt (weisser Niederschlag von Calciumoxalat), der andere Theil mit Uranylnitrat (gelblichweisser Niederschlag von Uranylphosphat). Die Phosphorsäure lässt sich auch direct in der salzsauren Lösung durch Ammoniummolybdat nachweisen, indem man einige ccm. der Molybdänsäurelösung mit einigen Tropfen der salzsauren Lösung versetzt: gelber Niederschlag.

3. Das Casein (C)

wird zunächst, um es zu reinigen und namentlich von dem noch anhängenden Fett zu befreien, in einer Reibschale mit 250 ccm Wasser übergossen, dann unter starkem

Rühren ganz allmälig stark verdünnte Natronlauge (1:10) zugetropft. Die Mischung darf dabei immer nur ganz vorübergehend alkalische Reaction annehmen und zu keiner Zeit starke. Man filtrirt, wenn der grösste Theil des Caseins sich gelöst hat; das Filtrat ist meistens ein wenig getrübt; erforderlichen Falls wird es nochmals filtrirt, völlige Klarheit des Filtrats ist jedoch nur schwer zu erreichen. Die Lösung wird durch vorsichtiges Ansäuern mit Essigsäure gefällt, das ausgeschiedene Casein zuerst durch Decantiren gewaschen, was sich meistens ohne wesentlichen Verlust ausführen lässt, dann abfiltrirt und gewaschen.

Dasselbe dient zu folgenden Reactionen:

1. Da das Casein einem sehr wesentlichen Theile nach ein Eiweisskörper ist, so giebt es die beim Albumin beschriebenen Reactionen der coagulirten und unlöslichen Eiweisskörper.

2. Eine Probe wird mit Wasser und einigen Tropfen Natriumcarbonatlösung geschüttelt: es löst sich darin klar oder fast klar auf. Ist die Lösung stark getrübt (Fett. — [Calciumphosphat?]), so muss die Auflösung in natronhaltigem Wasser und Fällung durch Essigsäure wiederholt werden.

3. Eine Probe wird mit Wasser und etwas Calciumcarbonat verrieben und filtrirt. Das meistens nicht ganz klare Filtrat enthält Casein, nachweisbar durch Ansäuern mit Essigsäure. Das Casein hat also den Character einer Säure, es vermag Kohlensäure auszutreiben und mit Calcium ein lösliches Salz zu bilden.

4. Mit einer Probe wird die oben beim Albumin beschriebene Reaction mit alkalischer Bleilösung ausgeführt: es entsteht nur eine schwache graue Färbung. Das Casein enthält nur wenig bleischwärzenden Schwefel, der grösste Theil desselben ist in oxydirter Form enthalten. Zum genaueren Nachweis des Unterschiedes zwischen Albumin und Casein nach dieser Richtung

verfährt man folgendermassen: Die bleihaltige Natronlauge wird mit dem mehrfachen Volumen Wasser verdünnt und die Verdünnung so lange fortgesetzt, bis die verdünnte Lösung sich beim Kochen mit Albumin nur noch wenig schwärzt. Mit dieser Lösung wird dann die Probe mit Casein angestellt: sie fällt negativ aus.

5. Das Casein ist kein einfacher Eiweisskörper, sondern durch geeignete Mittel (Magenverdauung) spaltbar in einen Eiweisskörper und Paranuclein. Da das Paranuclein, ebenso wie das Nuclein, organisch gebundenen Phosphor enthält, so ist auch das Casein phosphorhaltig. Zum Nachweis des Phosphorgehaltes verreibt man ca. 0,2 g des mit Alkohol und Aether behandelten Caseins mit 6 g Salpetermischung (siehe oben beim Schwefelnachweis), erhitzt zum Schmelzen, löst die Schmelze nach dem Erkalten in Salpetersäure und erhitzt die Lösung zur Austreibung der entstandenen salpetrigen Säure. Die Hälfte der erhaltenen Lösung (bei stärker phosphorhaltiger Substanz nimmt man erheblich weniger, etwa $^1/_2$—1 ccm resp. man stellt die Probe mit 0,05 g Substanz an) vermischt man mit ca. 10 ccm Ammoniummolybdat: Trübung, dann gelber Niederschlag beweist Gehalt an Phosphorsäure, welche beim Schmelzen mit Salpeter aus dem Phosphor entstanden ist. Diese Reaction ist aber nur dann beweisend für Phosphorgehalt, wenn die Substanz nicht an sich schon phosphorsauren Kalk oder Magnesia[1]) enthält. Man prüft hierauf, indem man die andere Hälfte der Lösung mit Ammoniak versetzt: sie muss klar bleiben.

4. Das Butterfett (D)

wird verseift. — Erwärmen und Abdampfen geschieht in diesem Abschnitt ohne Ausnahme auf dem Wasser-

---

1) Phosphorsaure Alkalien können bei entsprechender Vorbehandlung nicht vorhanden sein.

bad. — Man bringt 5 g Kalihydrat vorsichtig in einen Kolben, giesst 5 ccm Wasser darauf und löst das Kalihydrat unter Erwärmen darin. Man schmilzt dann das Butterfett, spült mit 50 ccm 90proc. Alkohol nach, erhitzt die Mischung unter Schütteln so lange, bis sie homogen geworden ist. Das Fett wird dabei in Fettsäure und Glycerin gespalten, verseift. Ob die Verseifung vollständig ist, erkennt man daran, dass man eine Probe in Wasser giesst: es muss eine klare Lösung entstehen. Ist das nicht der Fall, so muss weiter erhitzt werden; ist die entstehende Lösung klar, so giesst man den Inhalt des Kolbens in eine Abdampfschale, verjagt den Alkohol durch Erhitzen (Wasserbad) und säuert dann mit 30 ccm verdünnter Schwefelsäure an: es scheiden sich ölförmige Fettsäuren ab, während gleichzeitig Geruch nach Buttersäure auftritt, herrührend von einem Gehalt des Milchfettes an Butyrin. Dieser Gehalt ist für das Milchfett characteristisch, er kommt nur diesem zu.

Die genauere Untersuchung von Fett und Fettsäuren siehe in dem Kapitel „Unterhautfettgewebe“.

5. Der Milchzucker $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$.

Der Milchzucker (G) wird von der Mutterlauge durch Abgiessen und Abpressen zwischen Filtrirpapier abgetrennt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Zu dem Zweck bringt man den Milchzucker in einen Kolben, löst ihn in Wasser unter Erhitzen (dabei bleibt stets etwas Calciumphosphat ungelöst), setzt ein wenig Knochenkohle zur Entfärbung hinzu und filtrirt heiss, dampft die Lösung bis auf etwa 25—30 ccm im Wasserbad ein, lässt bis zum nächsten Tage stehen, bringt die ausgeschiedenen Krystalle auf Fliesspapier. — Der Milchzucker bildet harte, glänzende Krystalle, die sich in 6 Th. kaltem, leichter in heissem Wasser, äusserst wenig in Alkohol lösen.

Reactionen des Milchzuckers.

1. Eine kleine Probe wird auf dem Platinblech erhitzt: Bräunung, Caramelgeruch, Verkohlung, schliesslich völlige Verbrennung mit Hinterlassung von wenig Asche.

Der Milchzucker theilt mit dem Traubenzucker die Eigenschaft, sich in alkalischer Lösung zu oxydiren; hierauf beruht eine Anzahl von Zuckerreactionen. Zu den folgenden Reactionen dient eine Lösung von 2 g in 100 Wasser und eine 10fach verdünnte Lösung (10 ccm der Lösung auf 100 verdünnt).

2. Trommer'sche Probe. Man versetzt einige Ccm. der Lösung mit dem halben Volumen Natronlauge von 1,17 spec. Gew., dann tropfenweise unter Umschütteln mit Kupfersulfatlösung: es entsteht eine tiefblaue Lösung, welche beim Erwärmen eine Ausscheidung von rothem Kupferoxydul giebt (oder gelbe von Kupferoxydulhydrat).

3. Moore'sche Probe. Zusatz des gleichen Volumens Natronlauge von 1,34 und Erhitzen zum Sieden. Gelb- bis Braunfärbung, Caramelgeruch, namentlich nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure.

4. Wismuthprobe. — Eine Probe sättigt man in der Siedehitze mit Natriumcarbonat in Substanz, setzt dann etwas Wismuthsubnitrat hinzu, erhitzt zum Sieden und erhält einige Zeit im Sieden: Graufärbung resp. Schwarzfärbung unter Bildung von feinvertheiltem metallischen Wismuth. Man kann die Reaction auch mit Natronlauge statt mit Natriumcarbonat anstellen und zwar genügt ein geringer Zusatz von Natronlauge, jedoch ist dabei die gleichzeitige Einwirkung des Natron auf den Milchzucker nicht auszuschliessen und die Färbung ist daher alsdann eine schmutzig graugrüne.

4. Zusatz von Natriumcarbonatlösung und etwas Ferridcyankaliumlösung (frisch herzustellen): Entfärbung beim Erwärmen unter Bildung von Ferrocyankalium.

5. Zusatz von Silbernitratlösung und Ammoniak,

Erwärmen: Ausscheidung von metallischem Silber in Form eines zusammenhängenden glänzenden Spiegels oder eines grauen Pulvers. Der Spiegel wird besonders schön, wenn man bei Anstellung der Reaction ausser dem Ammoniak noch Natronlauge hinzusetzt (Vorsicht wegen möglicher Bildung von Knallsilber), jedoch giebt unter diesen Umständen auch Rohrzucker und Mannit die Reaction, was sonst nicht der Fall ist.

6. Indigoprobe nur mit der schwächeren Lösung anzustellen. Man versetzt eine Probe der Zuckerlösung mit einer Lösung von Indigocarmin oder indigschwefelsaurem Natron (frisch herzustellen) bis zur deutlichen Blaufärbung, alkalisirt mit einigen Tropfen Natriumcarbonatlösung und erwärmt: die Lösung färbt sich erst violet, dann roth, gelb, wird endlich fast farblos. Die Reaction beruht auf der Reduction von Indigoblau zu Indigoweiss. Giesst man die Hälfte der Lösung in ein anderes Reagensglas und schüttelt mit Luft durch, so wird sie wieder blau: Oxydation des Indigoweiss zu Indigoblau. Erhitzt man auf's Neue, so wird die Lösung auf's Neue entfärbt. Die Entfärbung und erneute Färbung lässt sich so lange wiederholen, bis aller Zucker durch Oxydation verbraucht ist.

Alle Reactionen gelten ebenso, wie für den Milchzucker, auch für den Traubenzucker. Zur Unterscheidung beider Zuckerarten dient am einfachsten das Verhalten zur Hefe. Traubenzucker wird durch Hefe sehr schnell in Alkohol und Kohlensäure gespalten, Milchzucker nicht oder doch sehr langsam und unvollständig. Zur Ausführung des Versuchs schüttelt man im Reagensglas eine Quantität der 2procent. Milchzuckerlösung mit einem reichlich erbsengrossen oder haselnussgrossen Stückchen Presshefe und füllt mit der Mischung ein Gährungsröhrchen (Quecksilberverschluss), stellt das Röhrchen an einen ca. 35° warmen Ort. Derselbe Versuch wird zur Controlle mit 2procent. Traubenzuckerlösung angestellt.

Die Traubenzuckerlösung befindet sich nach einigen Stunden in Gährung, erkennbar an der Entwicklung von Kohlensäure, welche einen Theil des Röhrchens erfüllt, die Milchzuckerlösung geht nicht in Gährung über. Zweckmässig stellt man noch ein drittes Röhrchen auf, welches nur Hefe und Wasser enthält: es darf innerhalb 12—24 Stunden keine Gährung eintreten. Allmälig stellt sich eine geringe Kohlensäureentwicklung ein (Selbstgährung der Hefe).

Weiterhin kann unter Umständen zur Unterscheidung benutzt werden:

1. Das Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure. Traubenzucker löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung auf, Milchzucker unter Braunfärbung.

2. Die Reaction von Rubner. Kocht man Milchzucker mit Bleiacetatlösung und setzt dann etwas Ammoniak hinzu, so entsteht ein röthlich-weisser Niederschlag. Traubenzucker giebt, ebenso behandelt, einen Niederschlag, der Anfangs gleichfalls röthlich gefärbt ist, sehr bald aber gelb wird.

3. Die Bildung von Schleimsäure $C_6H_{10}O_8$. — 5 g Milchzucker werden in einem Kölbchen mit 15 ccm Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. übergossen, dann noch 5 ccm Salpetersäure von etwa 1,48 spec. Gew. hinzugesetzt[1]) und die Mischung vorsichtig bis zum Eintritt heftiger Reaction (starke Entwickelung von salpetriger Säure) erwärmt, die Flamme sofort entfernt, dann bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Man giesst alsdann die Salpetersäure von der krystallinisch ausgeschiedenen Schleimsäure ab, wäscht die Schleimsäure zuerst durch Decantiren, dann auf dem Filter, lässt sie auf Filtrirpapierunterlage absaugen. Zur Feststellung der Identität löst man eine Probe der Schleimsäure in Ammoniak (im Ueberschuss), dampft die Lösung im Wasserbad zur Trockne und erhitzt den Trockenrückstand in einem trockenen Reagensglas: er giebt Pyrrol C_4H_4NH. Die Dämpfe färben einen mit Salzsäure benetzten, in das Reagensglas eingeschobenen Fichtenspahn tiefroth. Behandelt man Traubenzucker in derselben Weise mit Salpetersäure, so scheidet sich nichts aus. Die Lösung enthält reichlich Oxalsäure, keine Schleimsäure.

4. Das Verhalten des Milchzuckers zur Salzsäure

---

1) Resp. statt des Gemisches 20 ccm Salpetersäure von 1,3 spec. Gew.

beim Erhitzen. — Man löst ca. 6 g käuflichen reinen Milchzucker in 125 ccm Wasser unter Erhitzen zum Sieden, lässt abkühlen und bestimmt die Circularpolarisation dieser Lösung. 100 ccm dieser Lösung erhitzt man in einem Kolben nach vorherigem Zusatz von 10 ccm Salzsäure etwa eine halbe Stunde lang, neutralisirt die Lösung nahezu mit verdünnter Natronlauge — vollständig neutralisiren darf man nicht, weil sonst die Färbung der Lösung zu dunkel wird — lässt erkalten, giesst die Lösung in ein Messkölbchen von 100 ccm oder in einem Messcylinder, füllt auf 100 ccm auf, mischt gut durch und bestimmt auf's Neue die Polarisation. Dieselbe hat zugenommen (Spaltung des Milchzuckers in Traubenzucker und Lactose oder Galactose, welche stärker rechts dreht, als Traubenzucker). Die Drehung des Traubenzuckers bei dieser Behandlung bleibt unverändert oder nimmt ein wenig ab in Folge der Bildung von Huminsubstanzen.

III. Fällung mit Magnesiumsulfat.

Filterrückstand: Casein(natron) + Fett.	Filtrat: Milchzucker, Albumin, Salze.

Das Casein kann aus der Milch auch in einer in Wasser resp. schwachen Salzlösungen löslichen Form, vermuthlich in Verbindung mit Alkali, ausgeschieden werden. Die Ausfällung des Caseins in dieser Form erfolgt bei Sättigung der Milch mit verschiedenen Salzen, z. B. Magnesiumsulfat. Man schüttelt 100 ccm Milch mit 50 g feingepulvertem Magnesiumsulfat im Kolben anhaltend durch, filtrirt, wenn sich das Salz ganz oder zum grössten Theil gelöst hat, durch ein mit gesättigter Magnesiumsulfatlösung befeuchtetes Filter und wäscht einige Mal mit Magnesiumsulfatlösung nach. Der Niederschlag enthält Casein und Fett, ausserdem noch einen in der Milch in sehr kleiner Quantität vorhandenen globulinartigen Körper (Lactoglobulin). In dem salzhaltigen Filtrat weist man durch Erhitzen zum Sieden Albumin nach. Der gut gewaschene noch feuchte Niederschlag von Casein + Fett wird in einer Reibschale mit 100 ccm Wasser verrieben, wobei das Casein in Lösung geht, die Mischung in einem Becherglas

bis zum nächsten Tage stehen gelassen, wobei das Fett grösstentheils aufrahmt, dann durch mehrfaches Filtriren geklärt. Man erhält eine leicht bläulich opalisirende, kaum jemals ganz klare Lösung, die sich meistens gut auf Circularpolarisation untersuchen lässt, die Lösung ist linksdrehend. Auf Zusatz von Essigsäure fällt Casein aus.

IV. Wirkung des Labferments auf Milch.

a) Gerinnung der Milch. 0,1 g käufliches Labpulver wird in 100 ccm Wasser gelöst: die Lösung ist meistens etwas trüb, kann jedoch ohne Filtration benutzt werden[1]).

100—200 ccm Milch[2]) werden im Becherglas auf 40° erwärmt, dann mit 5—10 ccm Lablösung versetzt und gut durchgerührt: die Gerinnung tritt sehr bald ein; allmälig zieht sich das aus Casein und Fett bestehende Coagulum unter Abscheidung einer eiweiss- und zuckerhaltigen Flüssigkeit (Milchserum oder süsse Molke) zusammen. Der Vorgang entspricht in seiner äusseren Erscheinung vollständig der Gerinnung des Blutes unter Bildung eines Blutkuchens und Abscheidung von Blutserum. Das Casein weicht in seinen Eigenschaften etwas von dem durch Säure ausgeschiedenen Casein ab, man nennt es daher zweckmässig Paracasein oder Käse. — Man lässt bis zum nächsten Tage stehen, giesst dann die Flüssigkeit möglichst ab, verreibt das Coagulum, den Käse, mit Wasser, filtrirt, wäscht mit Wasser nach und presst den Käse zwischen Leinewand trocken. Zur annähernden Entfettung verfährt man ebenso, wie beim Casein angegeben ist; wenn man einige Mal mit Aether nachgewaschen hat, ist das Paracasein fast fettfrei.

---

1) sie scheint, 24 Stunden alt, wirksamer zu sein, wie frisch bereitet.

2) Zweckmässig Magermilch.

Das Paracasein löst sich, wie das Casein, leicht in Kalkwasser, sowie in Wasser unter Zusatz von Natronlauge oder Natriumcarbonat. Die Lösungen werden durch Zusatz von Essigsäure gefällt. Beim Verreiben mit Wasser und kohlensaurem Kalk löst sich das Paracasein weniger als das Casein. Das Paracasein ist stets kalkhaltig, zum Zustandekommen der Labgerinnung sind Kalksalze erforderlich (Hammarsten). Die süsse Molke giebt die Guajak-Terpentinöl-Reaction. Beim Erhitzen tritt reichliche Eiweissausscheidung ein.

Setzt man zu 100 ccm Milch 5 ccm einer 1 proc. Lösung von Natriumoxalat, dann die Lablösung und erwärmt auf 40^0, so tritt keine Gerinnung ein (wegen der Ausfällung des Kalks als Calciumoxalat), wohl aber auf Zusatz geringer Mengen von Chlorcalcium [1].

b) Einfluss von Säuren und Alkalien auf die Labgerinnung

In 3 Reagensgläsern A, B, C bringt man je 10 ccm Milch. B erhält einen Zusatz von 10 Tropfen Verdauungssalzsäure (1 ccm Salzsäure auf 100 ccm Wasser); dabei tritt keine Caseinausscheidung ein; C einen Zusatz von 1 bis 2 Tropfen concentrirter Natriumcarbonatlösung; A bleibt ohne Zusatz von Alkali oder Säure. In jedes der drei Gläser bringt man dann $^1/_2$ ccm oder 10 Tropfen der Lablösung und beobachtet den Eintritt der Gerinnung. Die Milch in B gerinnt zuerst, dann die in A; die Milch in C gerinnt nicht oder äusserst langsam. Säuren befördern die Labgerinnung, Alkalien stören sie oder hemmen sie ganz. Die Gerinnung der Milch im Magen erfolgt durch die gleichzeitige Wirkung der Salzsäure und des Labferments.

Der Versuch lässt sich auch in anderer Form ausführen. Man verdünnt die Lablösung successiv soweit, dass $^1/_2$ ccm oder zehn Tropfen derselben 10 ccm Milch in 10 Minuten eben noch oder nicht mehr zur Gerinnung bringen. Nun versetzt man 10 ccm Milch mit

---

1) Arthus et Pagès, Arch. de Physiologie, 1891, pag. 331 u. 540.

10 Tropfen Verdauungssalzsäure, dann mit 10 Tropfen der Lablösung: die Gerinnung erfolgt vor Ablauf von 10 Minuten.

V. Milchsäuregährung.

Eine Lösung von 50 g Rohrzucker in 500 ccm Wasser versetzt man mit 20 g Schlemmkreide und 20 ccm saurer Milch und überlässt das Gemisch in einer offenen oder lose mit Watte verstopften Flasche 6—8 Tage lang im Wärmeschrank bei ca. 40° unter häufigem Umschütteln sich selbst. Der Rohrzucker geht dabei grösstentheils in Milchsäure über, welche an Kalk gebunden wird. Nach Ablauf der angegebenen Zeit ist der kohlensaure Kalk grösstentheils gelöst. Man kocht das Gemisch auf, filtrirt, dampft auf dem Wasserbad stark ein und lässt zur Krystallisation stehen. Der auskrystallisirte milchsaure Kalk wird zwischen Leinewand abgepresst und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, wenn nöthig unter Zusatz von etwas Knochenkohle, gereinigt. Aus dem Calciumsalz erhält man die Milchsäure selbst, indem man dasselbe in Wasser löst, mit 120 ccm 20proc. Schwefelsäure versetzt, von dem ausgeschiedenen schwefelsauren Kalk abfiltrirt, Filtrat + Waschwasser auf ca. 150 ccm eindampft und zwei Mal mit dem gleichen Volumen Aether kräftig durchschüttelt. Der Aetherauszug wird abgetrennt, durch ein nicht angefeuchtetes Filter filtrirt und abdestillirt.

Die Gährungsmilchsäure $CH_3—CH(OH)—COOH$ (gewöhnliche, inactive Aethylidenmilchsäure) bildet eine farblose oder schwach gelbliche syrupdicke, in jedem Verhältniss mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare, stark saure Flüssigkeit.

Milchsäure-Reaction von Uffelmann siehe im Kapitel „Verdauung“.

Einen Theil der erhaltenen Milchsäure benutzt man zur Darstellung von milchsaurem Zink. Man kocht mit Wasser und einem Ueberschuss von kohlensaurem Zink (am besten frisch gefällten),

filtrirt ab, dampft ein. Das auskrystallisirte milchsaure Zink (mikroskopische Untersuchung desselben) wird durch Umkrystallisiren gereinigt, gut abgepresst, dann durch Liegenlassen in trockener Luft getrocknet. So dargestellt, enthält es 3 Mol. Krystallwasser $(C_3H_5O_3)_2$ Zn + $3H_2O$, welche bei 100—110⁰ entweichen (Krystallwasserbestimmung; dient zur Unterscheidung von fleischmilchsaurem Zink). Trocknen über Schwefelsäure ist unzulässig, da hierbei ein Theil des Krystallwassers, ja bei 14 tägigem Trocknen unter Umständen sämmtliches Krystallwasser entweicht.

VI. Quantitative Bestimmungen.

1. Bestimmung des Wassergehaltes (resp. Trockenrückstandes).

Man lässt 5 oder 10 ccm Milch in ein gewogenes Schälchen, am besten Platinschälchen, einfliessen, verdampft auf dem Wasserbad, trocknet bis zur Gewichtsconstanz bei 105⁰ und wägt.

Handelt es sich um möglichst grosse Genauigkeit, so muss man die Milch nicht abmessen, sondern abwägen und andererseits den Trockenrückstand bei der Wägung von der Luft abschliessen, damit er nicht während der Wägung Wasser anzieht. Dieses gilt für alle ähnlichen Bestimmungen. Man erreicht beides dadurch, dass man zu den Bestimmungen einen Platintiegel nimmt, welcher in einem grösseren Wiegegläschen Platz findet. Man lässt in den Tiegel 5—10 ccm Milch einfliessen und bestimmt die Quantität der Milch durch Wägung unter Schliessung des Gläschens.

2. Bestimmung des Aschengehaltes.

Der Trockenrückstand wird vorsichtig verkohlt, dann stärker erhitzt, jedoch nicht heftig geglüht, bis die Kohle vollständig verbrannt ist. Gelingt die Veraschung auf diesem Wege nicht vollständig, so zieht man den halbveraschten Rückstand unter vorsichtigem Erwärmen mit Wasser aus, filtrirt durch ein aschefreies Filter u. s. w., vergl. bezüglich des weiteren Verfahrens das Kapitel „Fleisch“.

3. Bestimmung des Fettes.

a) Man lässt 5—10 ccm Milch auf Kaolin oder gebrannten Gyps oder Sand auftropfen, welcher sich in der Papierpatrone des Soxhlet'schen Extractionsapparates befindet (diese selbst setzt man zweckmässig in einen unten geschlossenen Cylinder ein, der durchweg aus durchlochtem Blech gearbeitet ist), trocknet durch längeres Erhitzen bei 100° und extrahirt 3 Stunden lang am Soxhlet'schen Apparat mit möglichst wasserfreiem Aether. Das durch Verdampfen des Aetherauszuges erhaltene Fett wird bei 80—100° getrocknet und gewogen. — Zweckmässig verdampft man die Aetherlösung in einem leichten Erlenmeyerschen Kölbchen und leitet dann zur Entfernung von Wasser, Alkohol und Aetheresten einen Strom getrockneter Kohlensäure ein unter gelindem Erwärmen des Kölbchens.

Man kann auch die Bestimmung des Trockenrückstandes mit der Fettbestimmung vereinigen. Zu dem Zweck trocknet man die das Kaolin + Milch enthaltende Hülse bis zur Gewichtsconstanz. Bestimmt man den Gewichtsverlust, den sie durch Extraction mit Aether erfährt, so muss diese Zahl mit dem Gewicht des Fettes übereinstimmen. Es kommt indessen nicht selten vor, dass Spuren von Kaolin resp. Gyps etc. mechanisch in den Aetherauszug übergehen. In diesem Fall muss der Aetherauszug natürlich vor dem Verdampfen filtrirt werden und dann kann das Gewicht des Fettes selbstverständlich nicht mit dem Gewichtsverlust der Hülse übereinstimmen.

b) 25 ccm Milch erwärmt man mit etwa ebensoviel Salzsäure von 1,12 spec. Gew. im Kolben einige Zeit im Wasserbad, lässt abkühlen, bringt das Gemisch unter Nachspülen mit warmem Wasser in einen Scheidetrichter, spült den Kolben mehrmals mit Aether aus, giesst diesen in den Scheidetrichter, bis das Volumen des Aethers dem der wässerigen Flüssigkeit gleichkommt; man schüttelt dann mit Aether aus, trennt den Aetherauszug ab, schüttelt noch einmal mit Aether. Die Aetherauszüge werden durch Schütteln mit Wasser von anhängender Salzsäure befreit,

durch ein nicht angefeuchtetes Filter filtrirt und etwas mit Aether nachgewaschen. Durch Verdunsten des Aethers erhält man das Fett.

4. Bestimmung des Gesammtstickstoffgehaltes nach Kjeldahl.

10 ccm Milch werden in einem Kölbchen von hartem Glas mit 10 ccm concentrirter Schwefelsäure und einigen Tropfen Kupfersulfatlösung (10proc.) oder besser einer Messerspitze (0,4 g) von gelbem Quecksilberoxyd anfangs schwach, dann stärker erhitzt, bis der Kolbeninhalt farblos oder schwach weingelb geworden ist. Vergl. im Uebrigen die N-Bestimmung nach Kjeldahl im Kapitel „Harn". Betreffs der Bestimmung des Gesammteiweissgehaltes vergl. weiter unten das Verfahren von Ritthausen. Berechnet man den Eiweissgehalt durch Multiplication der Stickstoffzahl mit 6,25, wie es für das Eiweiss üblich ist, so fällt der Gehalt etwas zu hoch aus.

5. Getrennte Bestimmung von Casein und Albumin nach Hoppe-Seyler.

Man lässt 20 ccm Milch in 380 ccm Wasser fliessen, mischt gut durch, fügt vorsichtig verdünnte Essigsäure hinzu, bis flockige Ausscheidung erfolgt, leitet dann noch $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde lang Kohlensäure ein und lässt einige bis 12 Stunden zur Klärung stehen. Das fetthaltige Casein setzt sich als faseriger flockiger Niederschlag zu Boden. Da dieses nicht immer gut gelingt, so ist es zweckmässig, von vornherein mehrere Proben anzusetzen. Man filtrirt durch ein gewogenes Filter, bringt den Niederschlag mit Antheilen des Filtrates vollends auf das Filter, wäscht mit Wasser nach. Das Filtrat enthält Albumin, Zucker und etwas gelöstes Casein.

Der feuchte Niederschlag wird mehrmals zuerst mit 90 proc., dann mit absolutem Alkohol gewaschen, dann mit Aether extrahirt (event. im Soxhlet'schen Apparat), bei 115^0 getrocknet und gewogen, nach dem Wägen verascht; die Veraschung erfolgt schwierig, zur Beförderung kann man eine gewogene Quantität Eisenoxyd hinzusetzen.

Das Albumin erhält man aus Filtrat + Waschwasser vom Casein durch Erhitzen zum Sieden in einer Porzellanschale, ev. unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure, Sammeln auf einem gewogenen Filter u. s. w.

Weyl und Frentzel[1]) empfehlen zur Caseinbestimmung 20 ccm Milch mit 60 ccm Wasser zu mischen und die Ausfällung des Caseins durch Zusatz von 30 ccm verdünnter Schwefelsäure von 1 p. m. SO_4H_2 (1 ccm Schwefelsäure auf 1 l verdünnt) zu bewirken. Das Casein wird nach einigen Stunden filtrirbar, das Einleiten von CO_2 ist überflüssig.

6. Bestimmung des Milchzuckers.

Filtrat + Waschwasser vom Albumin werden auf rundes Volumen gebracht (bei Verwendung von 20 ccm Milch zweckmässig auf 140 oder 160 ccm), eine Bürette mit dieser Lösung gefüllt und 20 ccm Fehling'scher Lösung + 80 ccm Wasser damit titrirt (siehe das Kapitel „Harn"), 20 ccm Fehling'scher Lösung entsprechen 0,134 Milchzucker.

Statt zu titriren, kann man auch zu 40 ccm Fehling'scher Lösung + 80 ccm Wasser, die zum Sieden erhitzt werden, 30 ccm der obigen Flüssigkeit hinzufügen, 6—7 Minuten zum Sieden erhalten und das ausgeschiedene Kupferoxydul auf einem gewogenen Filter sammeln und als solches wägen oder in Schwefelkupfer (Kupfersulfür) oder metallisches Kupfer überführen und dieses wägen.

Da das Reductionsvermögen des Milchzuckers für Kupferoxyd in alkalischer Lösung nach Soxhlet kein constantes ist, sondern nach der Concentration des Milchzuckers wechselt, so kann für die Berechnung nur eine empirische Tabelle dienen, welche von Soxhlet entworfen ist. Dieselbe ist in abgekürzter, hier ausreichender Form folgende:

---

1) Zeitschrift f. physiol. Chemie. IX. S. 246.

Gewogenes Schwefelkupfer	Factor für 1 mg Schwefelkupfer	Milchzucker
0,3360	0,62	0,200
0,3280	0,62	0,195
0,3199	0,62	0,190
0,3118	0,62	0,185
0,3037	0,62	0,180
0,2957	0,62	0,175
0,2876	0,62	0,170
0,2795	0,62	0,160
0,2634	0,62	0,155
0,2553	0,62	0,150
0,2472	0,61	0,145
0,2390	0,61	0,140
0,2308	0,61	0,135
0,2229	0,61	0,130
0,2147	0,61	0,125
0,2064	0,60	0,120
0,1981	0,60	0,115
0,1899	0,60	0,110
0,1816	0,60	0,105
0,1733	0,60	0,100

Diese Tabelle ist folgendermassen zu brauchen: Man sucht in derselben diejenige Zahl auf, welche gegenüber der gefundenen Quantität Schwefelkupfer die nächst niedrigere ist, zieht sie von der gefundenen Quantität Schwefelkupfer ab und multiplicirt den bleibenden Rest mit dem nebenstehenden Factor. Diese Zahl addirt man zu der in der Tabelle angegebenen Quantität Zucker. Man habe z. B. erhalten 0,251 g Schwefelkupfer. Die nächst niedrige Zahl ist 0,247, die dazu gehörige Quantität Milchzucker 0,145 g. 0,251 — 0,247 = 0,004. 0,004 × 0,61 = 0,00244. 0,145 + 0,0024 = 0,1474 Milchzucker.

Macht man die Bestimmung als Kupferoxydul oder metallisches Kupfer, so sind diese auf Schwefelkupfer umzurechnen[1]). Das Kupferoxydul ist zu dem Zweck mit 397 zu multipliciren und durch 357 zu dividiren. Metallisches Kupfer mit 397 zu multipliciren und durch 317 zu dividiren.

---

1) Für metallisches Kupfer hat Soxhlet auch eine eigene Tabelle angegeben, die der Raumersparniss wegen hier nicht abgedruckt ist.

7. Analyse der Milch nach Ritthausen[1]).

Nach diesem Verfahren wird der Gesammteiweissgehalt, Fett und Milchzucker in derselben Quantität Milch bestimmt.

10 ccm Milch[2]) werden mit 100 ccm Wasser verdünnt, dann mit 5 ccm einer Kupfersulfatlösung versetzt, welche 103,92 krystallisirtes Kupfersulfat im Liter enthält. Aus einer Bürette lässt man hierzu 7 ccm verdünnte Natronlauge hinzufliessen, welche aus 1 Volum Natronlauge von 1,17 spec. Gewicht und 9 Vol. Wasser hergestellt ist und mischt gut durch: es entsteht ein bläulicher, sich schnell absetzender Niederschlag in einer völlig klaren Flüssigkeit. Ist dieser Niederschlag grossflockig und dunkelblau, so prüft man mittelst empfindlichen Lacmuspapiers die Reaction der Flüssigkeit. Ist dieselbe alkalisch, so war zu viel Natronlauge zugesetzt (was bei genau 7 ccm Natronlauge jedoch wohl niemals passirt) und es muss das überschüssige Natron wieder durch sehr verdünnte Salzsäure (1 ccm auf 100 Wasser) bis zur neutralen Reaction abgesättigt werden. Ist die Reaction dagegen noch entschieden sauer, so setzt man tropfenweise so lange Natronlauge hinzu, bis der Niederschlag hellblau und feinflockig und die überstehende Flüssigkeit beinahe oder völlig neutral geworden ist. Um sich zu überzeugen, dass die nach wenigen Minuten sich klar absetzende Flüssigkeit weder Kupfer noch Eiweiss gelöst enthält, entnimmt man mittelst Pipette ein wenig von der Flüssigkeit und setzt einige Tropfen der verdünnten Natronlauge hinzu. Tritt dabei keine Blaufärbung und keine Fällung auf, so sind Kupfer und Eiweiss völlig gefällt.

Tritt aber auf Zusatz von Natronlauge noch Blaufärbung oder Trübung auf, so giesst man die Probe zurück und setzt noch etwas Natronlauge hinzu, so lange, bis der weitere Zusatz von Natronlauge zu einer abgehobenen Probe weder Blaufärbung, noch Trübung mehr bewirkt. Ein ganz geringer bläulicher Schimmer in der abgehobenen Flüssigkeit ist unbedenklich. Die zuletzt abgehobene Probe wird nicht mit dem Ganzen vereinigt, sondern für sich aufgehoben und später dem Filtrat hinzugefügt.

Der Niederschlag, welcher sämmtliche Eiweisskörper und das Fett enthält, wird nun vollständig auf einem getrockneten Filter (Pfeiffer empfiehlt Faltenfilter) von bekanntem Aschegehalt (resp.

---

1) Vergl. Journ. f. pract. Chem. N. F. Bd 15, S. 329 und Emil Pfeiffer: Analyse der Milch. Wiesbaden 1887, S. 26 u. A.

2) Event. das Gewicht zu bestimmen.

aschefrei) gebracht, indem man Antheile des Filtrates zur Aufbringung von Resten des Niederschlages benutzt, mit heissem Wasser (80—100 ccm) ausgewaschen, das Filter 8—10 Stunden bei 100° getrocknet, gewogen, dann im Soxhlet'schen Apparat extrahirt und wieder gewogen. Die Differenz entspricht dem Fettgehalt. Natürlich kann man auch den Aetherauszug verdunsten und das Fett direct bestimmen.

Da der entfettete Niederschlag (neben kleinen Mengen von Salzen) nur aus Kupferoxydhydrat und Eiweisskörpern besteht, die Quantität des Kupferoxydhydrat aber bekannt ist, nämlich 0,2026 g so erhält man die Quantität des Eiweiss, wenn man von dem Gewicht des entfetteten Niederschlages 0,2026 g abzieht[1]). Dieser Niederschlag enthält allerdings noch eine gewisse Quantität Mineralsubstanz, welche durch Auswaschen nicht zu entfernen ist. Will man diese berücksichtigen, so glüht man den Niederschlag vorsichtig, verascht völlig, führt das Kupfer durch Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrom in Schwefelkupfer über. Das Gewicht desselben muss 0,1652 g betragen, was darüber ist, sind anorganische Salze. Diese sind vom Gewicht des Caseins abzuziehen.

Der Milchzucker wird in Filtrat + Waschwasser vom Kupferniederschlag bestimmt. Zu dem Zweck bringt man diese auf 200 ccm und erhitzt 100 ccm mit 50 ccm Fehling'scher Lösung. Das weitere Verfahren ist so, wie oben angegeben.

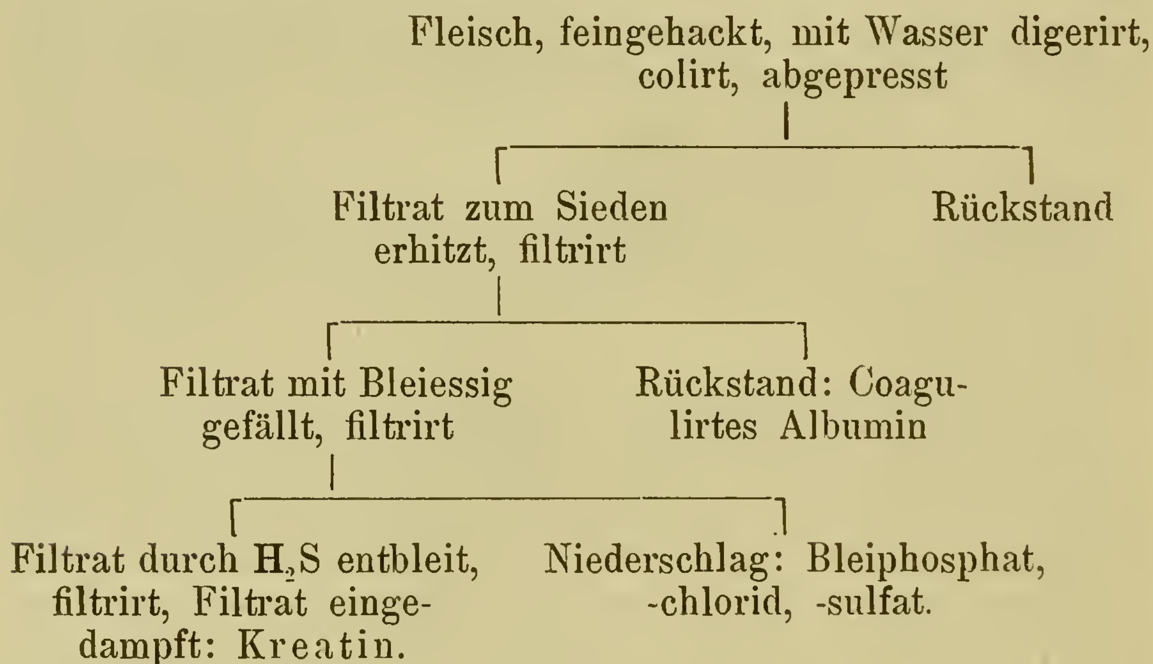
---

1) Dabei ist allerdings vorausgesetzt, dass der Niederschlag nur Kupferoxydhydrat enthält, während er thatsächlich stets etwas bas. schwefelsaures Salz enthält, auch wohl nie vollständig durch Waschen von Natron befreit werden kann. Die Eiweisskörper werden also stets etwas zu hoch gefunden; übrigens steht nichts im Wege, den N-Gehalt des Niederschlages nach Kjeldahl zu bestimmen und so den Eiweissgehalt zu ermitteln.

Kapitel II: **Untersuchung des Muskelfleisches.**

I. Darstellung von Kreatin, Nachweis der Xanthinbasen.
II. Nachweis der Eiweisskörper.
III. Darstellung der Xanthinkörper.
IV. Darstellung von Fleischmilchsäure.
V. Quantitative Untersuchungen.

I. Darstellung von Kreatin, Nachweis von Xanthinbasen.



400 g möglichst fettfreies und sehnenfreies Fleisch[1]) wird in einer grossen Schale mit 800 ccm Wasser übergossen, gut durchgemischt, die Schale auf einem Wasserbad erwärmt. In die Mischung wird ein Thermometer eingetaucht, dasselbe soll 50 bis 55° zeigen. Nach etwa

---

1) Rindfleisch oder Kaninchenfleisch (letzteres ist sehr reich an Kreatin und besonders geeignet), allenfalls auch Hundefleisch. Pferdefleisch ist nicht zu empfehlen, da die Auszüge nach der Fällung mit bas. Bleiacetat kein klares Filtrat liefern, vermuthlich wegen des grösseren Gehaltes des Pferdefleisches an Glycogen.

20 Minuten bis einer halben Stunde colirt man durch Leinwand und presst den Rückstand in einer Presse scharf aus.

Die gesammelten Auszüge werden zur Ausfällung des Eiweisses in einem dünnwandigen Blechgefäss unter starkem Umrühren zum lebhaften Sieden erhitzt. Die zwischen den Gerinnseln befindliche Flüssigkeit muss ganz klar erscheinen. Sollte dieses nicht der Fall sein, so setzt man einige Tropfen Essigsäure hinzu. Man filtrirt von dem durch beigemischte Blutfarbstoffderivate röthlich gefärbten coagulirten Eiweiss ab und lässt völlig erkalten.

Der ganz eiweissfreie Auszug wird vorsichtig mit bas. Bleiacetat versetzt, so lange, als noch ein merklicher Niederschlag entsteht, dann filtrirt und das Filtrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom gelösten Blei befreit[1]), filtrirt. Man prüft eine Probe des Filtrats, ob es völlig frei von Blei ist: beim erneuten Einleiten darf keine Schwärzung eintreten; ist dieses der Fall, so muss man auf's Neue Schwefelwasserstoff einleiten. Das Filtrat wird nunmehr, anfangs auf freiem Feuer, dann auf dem Wasserbad, bis zur Consistenz eines dünnen Syrups eingedampft, dieser einige Tage an einem kühlen Ort stehen gelassen. Dabei krystallisirt das Kreatin aus. Je nach der Art der Ausscheidung in grösseren oder in sehr kleinen Krystallen wird das Kreatin entweder durch Filtriren durch Leinwand oder durch Ausgiessen der ganzen Masse auf eine Thonplatte erhalten und eventuell einmal aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt.

Das Kreatin, $C_4H_9N_3O_2 + H_2O$, stellt durchsichtige, farblose, harte, rhombische Prismen dar, welche leicht ihr Krystallwasser verlieren. Es löst sich in 74 Th. kaltem Wasser, leichter in heissem, äusserst wenig in Alkohol, nicht in Aether. Die Lösungen reagiren neutral. — Eigent-

1) Statt dessen kann man auch, um Zeit zu sparen, einen grossen Theil des Bleies durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure und erst den Rest durch Schwefelwasserstoff entfernen, jedoch geht das Bleisulfat leicht durch das Filter hindurch.

liche characteristische Reactionen besitzt das Kreatin nicht. Zur Erkennung dient einerseits das Verhalten desselben bei vorsichtigem Erhitzen, andererseits die Ueberführung in Kreatinin.

1. Eine kleine Probe Kreatin wird auf einem Tiegeldeckel oder Platinblech vorsichtig über einer ganz kleinen Flamme erhitzt: es verliert zuerst sein Krystallwasser, wird porzellanartig weiss, dann bräunt es sich unter Verbreitung eines characteristischen Geruchs, verkohlt und verbrennt schliesslich, ohne — wenn rein — Rückstand zu hinterlassen.

2. Ueberführung in Kreatinin. — Den Rest des erhaltenen Kreatins übergiesst man mit 10 ccm verdünnter (20proc.) Schwefelsäure und erhitzt eine halbe Stunde lang unter Ersatz des Verdampfenden auf dem Wasserbade. Zur Entfernung der Schwefelsäure verreibt man alsdann die Lösung unter Zusatz von Wasser in der Reibschale mit Baryumcarbonat, bis die Mischung nicht mehr sauer reagirt, filtrirt, dampft das Filtrat auf dem Wasserbad bis auf einige Ccm. ein.

a) Kreatininchlorzink, $(C_4H_7N_3O)_2ZnCl_2$. Einige Tropfen der erhaltenen Lösung versetzt man in einem Uhrglas mit einem Tropfen alkoholischer Chlorzinklösung: es scheidet sich bald ein pulveriger oder mikrokrystallinischer Niederschlag von Kreatininchlorzink aus. Mikroskopisch zu untersuchen.

b) Weyl'sche Reaction. — Den grösseren Theil der Lösung mischt man mit Nitroprussidnatriumlösung (stets frisch herzustellen durch Auflösen einiger Krystalle in wenig Wasser) bis zur deutlichen Gelbfärbung, fügt dann einige Tropfen Natronlauge hinzu: die Flüssigkeit färbt sich tiefroth bis rubinroth, die Farbe verblasst bald und wird strohgelb. Säuert man dann stark mit Eisessig (etwa $^1/_4$ des Volumens) an und erhitzt zum Sieden oder lässt längere Zeit stehen, so färbt sich die

Lösung grün und setzt bei längerem Stehen einen Niederschlag von Berlinerblau ab.

Die Mutterlauge vom Kreatin enthält die Xanthinkörper oder Xanthinbasen, die man durch Alkalisiren mit Ammoniak, event. Filtriren, und Zusatz von Silbernitrat als Silberverbindung erhalten kann. (Siehe weiter unten.)

Der beim Auspressen gebliebene Fleischrückstand wird zerbröckelt, in einem Blechkessel mit gewöhnlichem Wasser zum Sieden erhitzt, das überstehende Wasser mit dem auf demselben schwimmenden Fett abgegossen. Diese Operation wird noch mehrmals wiederholt, schliesslich durch Leinwand colirt. Der Rückstand kann zu Verdauungsversuchen dienen.

II. Nachweis der hauptsächlichsten Eiweisskörper des Fleisches.

Fleisch mit kaltem Wasser extrahirt

Filtrat enthält lösliche Eiweisskörper	Rückstand dient zur Darstellung von Myosin.

100 g feingehacktes Fleisch übergiesst man mit 300 ccm Wasser, rührt gut durch, lässt 1—2 Stunden stehen, giesst die Mischung durch ein Leinwandfilter und presst mit der Hand nach. Das Filtrat ist roth gefärbt (Gehalt an Haemoglobin) und meistens etwas getrübt durch Fett und Muskelpartikelchen. Es wird zur Klärung durch Papier filtrirt.

1. Filtrat.

a) Prüfung der Reaction. — Mit empfindlichem Lacmuspapier geprüft erweist sich das Filtrat sauer, mit Lacmoidlösung geprüft (Zusatz einiger Tropfen der alcoholischen Lösung zu dem Auszug) häufig alkalisch, jedenfalls nicht sauer, oder nur sehr selten, wenn das Fleisch längere Zeit gelegen hat. Das verschiedene Verhalten des Fleischauszuges zu Lacmus und Lacmoid hängt von seinem

gleichzeitigen Gehalt an secundärem (K_2HPO_4) und primärem Kaliumphosphat (KH_2PO_4) ab. Je länger das Fleisch liegt, desto mehr überwiegt das primäre Kaliumphosphat, indem die bei der Aufbewahrung des Fleisches sich bildenden Säuren (Milchsäure und andere Säuren) einen Theil des Kalium zur Bindung brauchen.

b) Eine Probe wird mit eingesetztem Thermometer im Reagensglas langsam erhitzt. Man lässt zu dem Zweck das Reagensglas in ein halb mit Wasser gefülltes grösseres Becherglas eintauchen, welches auf dem Drahtnetz erhitzt wird. Durch häufiges Umrühren des Wassers mit einem an seinem unteren Ende mit Gummischlauch überzogenen Glasstab sorgt man für gleichmässige Vertheilung der Temperatur. Schon bei mässiger Temperaturerhöhung, meistens bei 55—56°, tritt Gerinnung ein, das Filtrat zeigt erneute Gerinnung bei 65°, das Filtrat davon bei 75°.

2. Rückstand. — Darstellung von Myosin.

Das rückständige Fleisch wird nochmals in derselben Weise mit Wasser extrahirt, dann mit 15 procent. Lösung von Chlorammonium zum dünnen Brei angerührt, nach 24 Stunden filtrirt. Die Lösung enthält Myosin.

a) ein Theil der Lösung wird in ein zu $^2/_3$ mit Wasser gefülltes Reagensglas getropft: Ausscheidung von Myosin in stark gequollenem Zustande.

b) Einen Theil der Lösung giesst man auf ein Stückchen Steinsalz, welches sich in einem kleinen Bechergläschen befindet: Die Oberfläche des Steinsalzes bedeckt sich mit ausgeschiedenem Myosin.

c) Eine Probe wird zum Sieden erhitzt und filtrirt. Das Filtrat enthält Calciumsalze, nachweisbar durch Zusatz von Ammoniumoxalat.

Das Myosin ist demnach characterisirt durch seine Unlöslichkeit in Wasser und starker Salzlösung, Löslichkeit in Salzlösung von mittlerer Concentration, und durch seinen Kalkgehalt, den es beim Gerinnen abgiebt.

III. Darstellung der Xanthinkörper.

Verfahren A.

50 g Fleischextract werden in 500 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz von 75 ccm Salpetersäure (von 1,2 spec. Gew.) im Kolben auf dem Sandbade zur Zerstörung von Substanzen, welche die Ausfällung der Xanthinbasen durch Silbernitrat verhindern, so lange erhitzt, bis die Lösung gelb geworden ist, nach dem Erkalten mit Ammoniak alkalisirt, von den ausgeschiedenen Phosphaten abfiltrirt und mit einer Lösung von 2,5 g Silbernitrat in etwa 100 ccm Wasser versetzt; der entstandene Niederschlag der Silberverbindung der Xanthinbasen wird auf einem Filter gesammelt und einige Mal gewaschen.

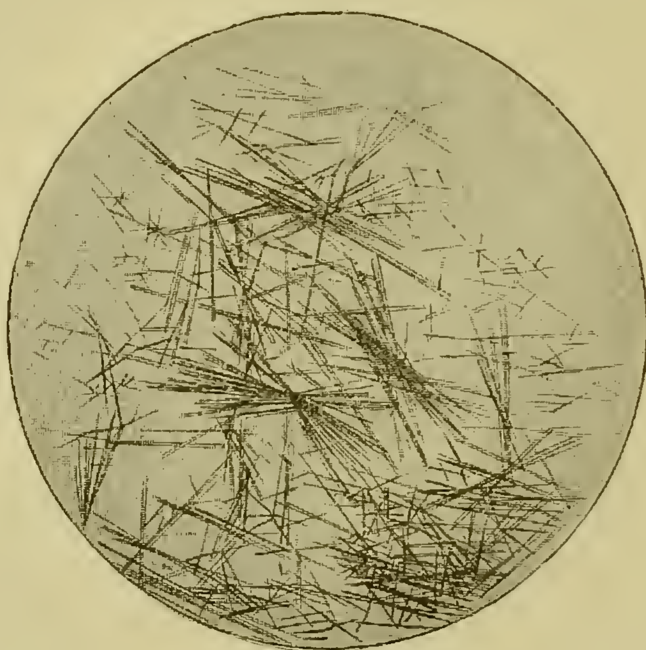
Trennung von Hypoxanthin und Xanthin.

Der Silberniederschlag enthält die Silberverbindungen von Xanthin und Hypoxanthin. Die Trennung dieser beiden Xanthinkörper beruht darauf, dass man beide in die salpetersauren Silberverbindungen überführt. Diese zeigen ein verschiedenes Verhalten zu Salpetersäure. Das salpetersaure Xanthinsilber ist in Salpetersäure löslich, das salpetersaure Hypoxanthinsilber nicht. Man verfährt zweckmässig folgendermassen:

Den noch feuchten Niederschlag bringt man in einen Kolben und übergiesst ihn mit einem Gemisch von 100 ccm Salpetersäure und 100 ccm Wasser, fügt 1 g Harnstoff hinzu, erhitzt bis zum beginnenden Sieden und lässt erkalten. Das in dem Silberniederschlag enthaltene Hypoxanthinsilber geht dabei in salpetersaures Hypoxanthinsilber über, welches zum Theil ungelöst bleibt, zum Theil in Lösung geht, sich aber aus der Lösung beim Erkalten wieder ausscheidet. Das Xanthinsilber wandelt sich gleichfalls in salpetersaures Xanthinsilber um, dieses geht in Lösung und scheidet sich aus der Lösung nicht wieder aus. Der

Zusatz von Harnstoff hat den Zweck, die Bildung von salpetriger Säure zu verhüten, welche zerstörend auf die Xanthinkörper einwirken kann. Man untersucht am nächsten Tage eine Probe mikroskopisch (salpetersaures Hypoxanthinsilber bildet gerade, häufig sternförmig gruppirte Nadeln), filtrirt ab, fängt das Filtrat für sich auf und

Fig. 1.



Salpetersaures Hypoxanthinsilber.

stellt es bei Seite zur Untersuchung auf Xanthin. Den Niederschlag wäscht man aus, bis das Waschwasser nicht mehr stark sauer reagirt.

Ueberführung des salpetersauren Hypoxanthinsilbers in Hypoxanthin.

a) Durch Salzsäure. — Man spritzt den Niederschlag nach Durchstossung des Filters in einen Kolben, setzt einige ccm. Salzsäure hinzu, schüttelt anhaltend und kräftig durch und erwärmt schliesslich gelind. Die Salzsäure zersetzt die Silberverbindung unter Ausscheidung von Chlorsilber; bei kräftigem Schütteln und gelindem Erwärmen setzt sich dasselbe gut ab. Die Vollständigkeit der Umsetzung wird durch die mikroskopische Untersuchung controllirt. Zu starkes Erhitzen ist zu

vermeiden, da sonst die entstehende Salpetersalzsäure Hypoxanthin zerstören könnte[1]). Wenn die Umsetzung vollständig ist, filtrirt man ab, alkalisirt das Filtrat mit Ammoniak, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Den Rückstand übergiesst man mit wenig Wasser, welches das entstandene Chlorammonium und Ammoniumnitrat löst, Hypoxanthin ungelöst lässt. Dasselbe wird auf einem kleinen glatten Filter gesammelt, mit wenig Wasser ausgewaschen.

b) durch Schwefelwasserstoff. Man schüttelt das salpetersaure Hypoxanthinsilber in einem Kolben mit Wasser, leitet Schwefelwasserstoff ein unter häufigem Schütteln, bis der Niederschlag vollständig schwarz erscheint und nirgendsmehr weisse Partikelchen zu sehen sind. Man filtrirt. Das Filtrat enthält salpetersaures Hypoxanthin. Es wird auf dem Wasserbad etwas eingedampft, um den Schwefelwasserstoff zu entfernen, dann mit Ammon leicht alkalisirt und nun wie oben verfahren. — Der Nachtheil dieses Verfahrens ist, dass die Zersetzung durch Schwefelwasserstoff schwer vollständig erfolgt und dass das Hypoxanthin leicht etwas Schwefel enthält.

Die Zersetzung erfolgt leichter, wenn man das salpetersaure Hypoxanthinsilber zuerst durch längere Digestion mit Wasser, Ammoniak und 2 g Silbernitrat in Hypoxanthinsilber überführt, den abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlag in Wasser suspendirt, erhitzt und tropfenweise Schwefelammonium zusetzt. Das Schwefelsilber setzt sich beim Erwärmen ab, das Filtrat giebt beim Eindampfen Hypoxanthin (Schindler[2]).

Zu Reactionen ist das auf dem einen oder anderen Wege erhaltene Hypoxanthin hinreichend rein. Falls es zu stark gelb gefärbt erscheint, kann man es auf folgendem Wege reinigen: Man löst das erhaltene Hypoxanthin in Wasser unter Zusatz von Salzsäure, setzt einige Tropfen Ferrosulfatlösung hinzu, erwärmt damit, alkalisirt mit Natronlauge, filtrirt, dampft etwas ein und fällt das Hypoxanthin durch leichtes Ansäuern mit Essigsäure oder genaues Neutralisiren mit Salzsäure aus. Oft geht beim Filtriren der alkali-

---

1) Will man dieses sicher vermeiden, so empfiehlt es sich, das salpetersaure Hypoxanthinsilber zuerst in Hypoxanthinsilber überzuführen (s. weiter unten).

2) Zeitschr. f. physiol. Chem. XIII. S. 433.

schen Lösung Eisen als Oxydul in das Filtrat über; man muss dasselbe dann einige Zeit unter öfterem Schütteln stehen lassen, bis sich das Eisen vollständig als Oxydhydrat ausgeschieden hat.

Verfahren B.

Bei dem Verfahren A bilden sich durch die Einwirkung der Salpetersäure auf die Xanthinbasen leicht sog. Nitroverbindungen, welche das Hypoxanthin verunreinigen. Dieses lässt sich vermeiden, wenn man die „störenden Substanzen“ nicht mit Salpetersäure zerstört, sondern durch Fällung beseitigt. 50 g Fleischextract werden in 500 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit bas. Bleiacetat versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, filtrirt, das Filtrat entbleit, durch Kochen resp. Eindampfen von Schwefelwasserstoff befreit, dann mit NH_3 alkalisirt, mit Silbernitrat gefällt etc.

Das Hypoxanthin (oder Sarkin) $C_5H_4N_4O$ ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser (300 Th.), etwas mehr in heissem (74). Es löst sich leicht in Mineralsäuren unter Bildung gut krystallisirender Salze, ebenso in Alkalien, auch in Ammoniak (Unterschied von Guanin, welches sich in Ammoniak nicht löst). Es giebt die sog. Xanthinreaction, jedoch von allen Xanthinbasen am schwächsten.

Reactionen:

1. Man übergiesst eine kleine Probe der Substanz auf einem Porzellandeckel mit starker oder rauchender Salpetersäure und dampft über einer kleinen Flamme vorsichtig zur Trockne: es bleibt ein citronengelber Rückstand; befeuchtet man diesen nach dem Erkalten mit Natronlauge, so nimmt er Orangefärbung an. Bringt man dann einen Tropfen Wasser hinzu, so entsteht eine gelbliche Lösung, welche beim Verdampfen wieder einen orangegefärbten Rückstand hinterlässt (Unterschied von der Murexidreaction).

2. Eine Probe der Substanz übergiesst man in einem

Schälchen mit reiner Salpetersäure von 1,2 spec. G. und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne. Der Rückstand ist kaum merklich gefärbt, nach Zusatz von Natron wird er schwach gelb (Unterschied von Xanthin und Guanin, welche unter diesen Verhältnissen auch die Xanthin-Reaction geben). Weiterhin ist das Hypoxanthin durch die Löslichkeit in Ammoniak und Unlöslichkeit der salpetersauren Silberverbindung in Salpetersäure sowie durch die mikroskopische Form dieser Verbindung charakterisirt.

Nachweis von Xanthin.

Das Filtrat von salpetersaurem Hypoxanthinsilber enthält, wie früher erörtert, Xanthin, jedoch nur in geringer Quantität. Man macht dasselbe durch Ammoniak alkalisch (oder man stumpft, um Ammoniak zu sparen, den grössten Theil der Säure mit Natron oder Aetzkalk ab und macht dann ammoniakalisch); dabei fällt Xanthinsilber als bräunlicher oder röthlicher Niederschlag flockig aus. Derselbe wird abfiltrirt und ausgewaschen, in Wasser suspendirt, einige Tropfen Ammoniak hinzugesetzt, erhitzt, dann einige Tropfen Schwefelammon hinzugesetzt, geschüttelt, vom Schwefelsilber abfiltrirt und eingedampft (oder auch der Niederschlag mit Salzsäure zersetzt, beim Eindampfen erhält man salzsaures Xanthin). Das erhaltene Xanthin ist meistens nicht ganz rein, auch seine Quantität sehr gering, sie genügt jedoch zur Anstellung der sog. Xanthinprobe, mitunter auch noch zur Weidel'schen Reaction.

Xanthin $C_5H_4N_4O_2$ sehr selten in Form von Blasensteinen vorkommend, geht, wie das Hypoxanthin, aus der Spaltung des Nucleins hervor (A. Kossel). In kaltem Wasser so gut wie unlöslich (14000 Th.), ebenso in Alkohol und Aether, in heissem Wasser sehr schwer löslich, löslich in Natronlauge und Ammoniak, ebenso in Säuren unter Bildung von Salzen.

1. Xanthinprobe. Man löst den Rückstand oder

die Hälfte desselben in Salpetersäure und verdampft auf dem Tiegeldeckel vorsichtig über einer kleinen Flamme zur Trockne: es bleibt ein citronengelber Rückstand, welcher beim Betupfen mit Natronlauge intensiv roth wird. Bringt man einige Tropfen Wasser hinzu und erwärmt, so resultirt eine gelb gefärbte Lösung, welche beim Verdampfen auf's Neue einen rothen Rückstand hinterlässt (Unterschied von der Murexidreaction).

2. Weidel'sche Reaction. Man löst die Hälfte des erhaltenen Xanthin in Bromwasser unter Erwärmen, verdampft die Lösung im Wasserbad und deckt dies Schälchen umgekehrt auf eine andere Schale, welche etwas Ammoniak enthält: rothgefärbter Fleck[1]).

IV. Darstellung von Fleischmilchsäure.

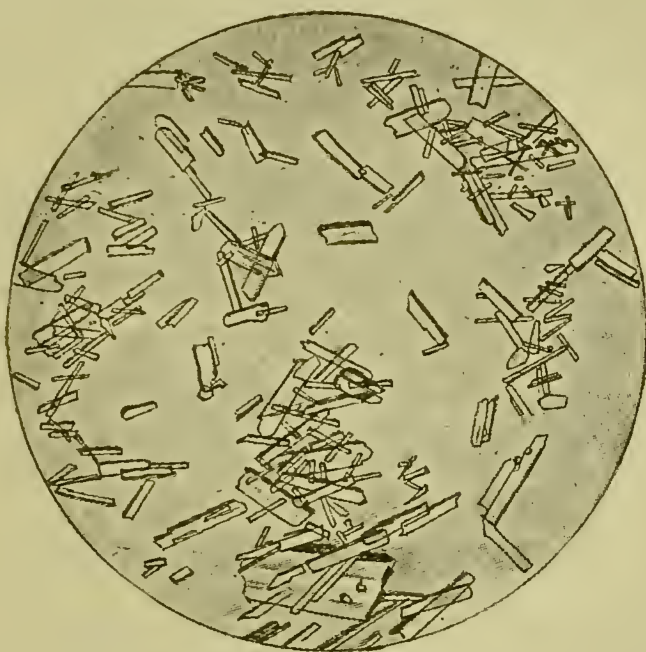
Hierzu kann das Filtrat von III B dienen. Dasselbe wird eingedampft, wobei Ammoniak entweicht und ein Theil des überschüssigen Silbers sich in reducirter Form ausscheidet. Den Rest des Silbers entfernt man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelsilber abfiltrirte Flüssigkeit wird zum Syrup eingedampft, mit Alkohol ausgezogen, der Alkoholauszug auf dem Wasserbad verdunstet, der Rückstand in ca. 75 ccm Wasser + 25 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst und mindestens 3—4 Mal mit dem $1^1/_2$ fachen Volumen Aether im Scheidetrichter geschüttelt, der Aether abgetrennt, durch ein nicht angefeuchtetes Filter filtrirt und abdestillirt. Zweckmässig destillirt man gleich den ersten Auszug ab und benutzt den abdestillirten Aether zur zweiten Extraction (unter Zugabe von etwas frischem Aether) etc.

---

1) Nimmt man ausser Bromwasser (ursprünglich vorgeschrieben Chlorwasser) noch eine Spur Salpetersäure, so fällt die Reaction weit schöner aus, jedoch geben unter diesen Umständen auch andere Xanthinkörper die Reaction, diese Form der Reaction ist also als irreführend zu verwerfen.

Von dem beim Abdestilliren des Aethers bleibenden Rückstand benutzt man einen kleinen Theil zur Anstellung der Uffelmann'schen Reaction auf Milchsäure (siehe das Kapitel „Verdauung“). Den grösseren Theil übergiesst man mit Wasser, kocht mit frischgefälltem kohlensaurem Zink, filtrirt und dampft zur Krystallisation (mikroskopische Untersuchung); sobald diese theilweise eingetreten ist, setzt man Alkohol hinzu. Das erhaltene Zinksalz wird abfiltrirt

Fig. 2.



Fleischmilchsaures Zink.

und durch Aufbringen auf Filtrirpapier von der anhängenden Mutterlauge befreit. Erweist sich dasselbe ganz schwefelsäurefrei[1]) (event. nach einmaligem Umkrystallisiren), so wird die Krystallwasserbestimmung vorgenommen. Zu dem Zweck werden zwischen 0,3 und 0,5 des durch längeres Liegen an der Luft oder im Exsiccator getrockneten Zinksalzes auf einem Uhrglas genau abgewogen, dann längere Zeit bei 115° erhitzt, bis Gewichtsconstanz erreicht ist. Fleischmilchsaures Zink krystallisirt mit 2 Mol. Wasser

1) Schwefelsäuregehalt lässt sich vermeiden, wenn man zum Ansäuern statt Schwefelsäure Phosphorsäure nimmt.

$(C_3H_5O_3)_2Zn + 2H_2O) = 12,9$ pCt. Soviel muss der Gewichtsverlust betragen.

Sehr bequem ist zur Darstellung der Xanthinbasen aus Organen auch die Digestion mit Chloroformwasser. 500 g feingehacktes Fleisch werden in einer Glasstöpselflasche oder auch auf 2 Flaschen vertheilt, mit 5 l Chloroformwasser übergossen (5 ccm Chloroform auf 1 l; in diesem Fall kann gewöhnliches Wasser benutzt werden), dann noch einige Tropfen Chloroform hinzugefügt, gut durchgeschüttelt und unter wiederholtem starkem Durchschütteln 2—3 Tage bei 40° digerirt, dann abcolirt, abgepresst, der Auszug durch Erhitzen auscoagulirt auf ca. 500 ccm eingedampft, mit NH_3 alkalisirt, mit Silberlösung gefällt etc. Durch die Digestion wird einerseits das Nuclein gespalten, andererseits werden die die Fällung des Hypoxanthinsilbers störenden Substanzen entfernt.

V. Quantitative Untersuchungen.

Zu allen Bestimmungen wird feingehacktes Fleisch verwendet. Man achte sorgfältig darauf, dass die zu den einzelnen Bestimmungen angewendete Quantität eine möglichst richtige Durchschnittsprobe darstellt.

1. Bestimmung des Wassergehaltes.

Zwischen 2 und 3 g, genau abgewogen, in einer Platinschale (oder Porzellanschale) zuerst auf dem Wasserbad, dann bei 110—115° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

2. Bestimmung des Aschegehaltes.

Dieselbe Probe dient zur Bestimmung des Aschegehaltes.

Man verkohlt zuerst vorsichtig, erhitzt, bis keine Dämpfe mehr entweichen, verreibt die Kohle mit dem Achatpistill oder Glasstab, extrahirt mit heissem Wasser, filtrirt durch aschefreies Filter, wäscht aus, bewahrt das Filtrat auf. Nunmehr trocknet man das Filter mit der Kohle, bringt dann das Filter mit der Kohle in die Schale zurück, verascht vollständig, giesst nach dem Erkalten das Filtrat hinzu, dampft ein, trocknet, glüht.

3. Bestimmung des N-Gehaltes.

Man wägt zwischen 2 und 3 g in einem Schälchen genau ab, übergiesst mit ca. 5 ccm concentrirter Schwefelsäure unter Umrühren mit einem dünnen Glasstäbchen, bis sich alles gelöst hat, giesst die Lösung in den Kjeldahl-Kolben und spült noch mehrmals mit kleinen Quantitäten Schwefelsäure, im Ganzen etwa 10 ccm, nach, schliesslich noch 2 Mal mit Wasser, welches gleichfalls in den Kolben gegossen wird. Nunmehr setzt man einige Tropfen Kupfersulfatlösung hinzu (oder 0,4 g Quecksilberoxyd) und erhitzt, anfangs gelind, so lange, bis die Lösung eine gelbliche oder bei Anwendung von Kupfersulfat grünliche Färbung zeigt, oxydirt schliesslich mit Kaliumpermanganat (nicht unbedingt erforderlich). Das Weitere siehe im Kapitel „Harn“, Abschnitt „N-Bestimmung nach Kjeldahl“.

Man kann auch das Fleisch ohne Verlust in den Kolben bringen, indem man es auf einem Stückchen Stanniol abwägt, zu einem Päckchen zusammenfaltet und dieses in den Kolben wirft. Das Stanniol löst sich beim Erhitzen bald auf.

Ebenso lässt sich die Bestimmung auch mit dem halbgetrockneten Fleisch ausführen; siehe unten bei der Bestimmung des Fettes.

4. Bestimmung des Fettgehaltes.

Man wägt ca. 10 g Fleisch in einem leichten Porzellanschälchen oder Platinschale genau ab, trocknet auf dem Wasserbad, dann noch kurze Zeit bei 110^0, bis das Fleisch pulverisirbar erscheint, wägt wieder. Alsdann pulverisirt man möglichst schnell und füllt das Pulver, ohne Verluste zu beachten, in ein grösseres Wägeröhrchen. Aus diesem schüttet man eine kleine, genau gewogene Quantität (zwischen 0,6 und 1 g) ab zur Bestimmung des Wassergehaltes, ev. auch des Aschegehaltes, die grössere Quantität (fast Alles) schüttet man in die Papierhülse des

Soxhlet'schen Apparates, stellt das Gewicht durch Zurückwägen des leeren Röhrchens genau fest und extrahirt 3 Stunden lang mit Aether. Der Aetherauszug wird direct in dem Kölbchen oder in einem hochwandigen Wägegläschen verdunstet, bei ca. 100° getrocknet und gewogen. Sehr zweckmässig ist auch folgendes Verfahren: man verdampft die Aetherlösung in einem gewogenen, leichten Erlenmeyer'schen Kölbchen und leitet dann zur Entfernung von Wasser und Aetherresten einen Strom getrockneter Kohlensäure unter gelindem Erwärmen in das Kölbchen.

Dieses Verfahren ist jedoch nur bei magerem Fleisch anwendbar, bei fettem Fleisch sind Verluste resp. Ungenauigkeiten unvermeidlich. Man verfährt dann besser folgendermassen: Je nach dem Fettgehalt wägt man eine Durchschnittsprobe von 3 bis 5 g in einem grösseren Wägegläschen genau ab, übergiesst mit ca. 30 ccm Alkohol absolutus, rührt mit einem dünnen Glasstäbchen gut durch, lässt 24 Stunden verschlossen stehen. Man filtrirt, bringt das Fleischpulver vollständig aufs Filter, verdunstet den Alkoholauszug und nimmt den Rückstand mit Aether auf, filtrirt, wäscht mit Aether nach, bringt den Aetherauszug, ev. nach dem Einengen, in das Soxhlet'sche Extractionskölbchen. Das Filter sammt dem darauf befindlichen Fleischpulver bringt man in die Hülse des Soxhlet-Apparates.

5. Bestimmung des Schwefels.

Ca. 5 g Fleisch werden genau abgewogen, in einen langhalsigen Kolben gebracht (die anhängenden Reste mit Salpetersäure nachgespült), mit Salpetersäure von ca. 1,48 spec. G. übergossen und hiermit so lange im Wasserbad erhitzt, bis die Entwicklung rother Dämpfe vollständig aufgehört hat. Man verdünnt die Lösung mit Wasser, bringt sie in eine Porzellanschale (ist die Quantität des Fettes sehr gross, so muss man nach völligem Erkalten filtriren und nachwaschen), verdunstet sie im

Wasserbad, löst den Rückstand in 2 bis 3 g absolut schwefelsäurefreiem trockenen Natriumcarbonat und Wasser, bringt in eine Platinschale, setzt noch 3 g Kalisalpeter hinzu, verdunstet und erhitzt langsam zum Schmelzen. Die völlig weisse Schmelze wird in Wasser gelöst, die Lösung in einem Kolben mit aufgesetztem Trichter mit Salzsäure erhitzt, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln, dann in einer Abdampfschale auf dem Wasserbad zur staubigen Trockne gedampft, dann noch 2 Mal mit Salzsäure abgedampft, in Wasser gelöst (ist die Lösung nicht klar — Kieselsäure —, so muss man sie filtriren und nachwaschen), die Lösung heiss mit Chlorbaryum gefällt, nach 24 Stunden filtrirt u. s. w. 233 Th. $BaSO_4$ = 32 Th. S.

Kapitel III: Untersuchung der Magenverdauung.

I. Nachweis der Salzsäure im Magensaft.

Erforderliche Lösungen:

1. 10 ccm officinelle Salzsäure von 1,124 sp. G. (ca. 25 pCt. HCl) auf 1 L. verdünnt: Lösung A. Gehalt dieser Lösung an HCl = 0,281 pCt.

2. 100 ccm dieser Lösung auf 500 verdünnt: Lösung B.

3. 0,8 g Milchsäure in 100 ccm Wasser gelöst.

4. 2 g käufliches Albumosenpepton in 100 ccm Wasser gelöst.

a) Reactionen mit Methylviolet (0,5:1000) oder Gentianaviolet.

1. Eine Probe der Salzsäurelösung A versetzt man im Reagensglas mit einigen Tropfen der Methylvioletlösung:

stahlblaue Färbung. Denselben Versuch macht man mit Wasser: Violetfärbung — und Milchsäurelösung: Violet mit einem leichten Stich in's Blau.

2. Einfluss der Verdünnung. — Denselben Versuch macht man mit der Salzsäurelösung B.

3. Einfluss der Gegenwart von Albumosen-pepton. — Man verdünnt die Salzsäurelösung A einerseits mit dem gleichen Volumen Wasser, andererseits mit dem gleichen Volumen der Peptonlösung, setzt dann Methylviolet hinzu, vergleicht die Färbung. Man kann den Versuch auch so anstellen, dass man eine bereits fertige Salzsäure-Methylviolet-Reaction in 2 Theile theilt, zu dem einen Theil Peptonlösung hinzusetzt, zum anderen Wasser.

4. Einfluss des Peptons in stark verdünnter Salzsäure. Man macht denselben Versuch mit der Salzsäurelösung B. Resultat in 3 und 4: bei Gegenwart erheblicher Mengen von Albumosen und Pepton ist die Methylvioletreaction nicht brauchbar.

5. Man versetzt eine etwas grössere Probe der Milchsäurelösung mit der Farbstofflösung und theilt die Probe in 3 Theile. Zu der einen A' setzt man das gleiche Volumen Wasser, zu der zweiten B' das gleiche Volumen concentrirter Kochsalzlösung, zu der dritten C' das gleiche Volumen 3procentiger Kochsalzlösung. A' ändert seine Farbennüance nicht, wird nur etwas heller, ebenso verhält sich C'; B' dagegen wird deutlich stahlblau. Schluss: Chlornatrium wirkt nur in starker Concentration bei Gegenwart von Milchsäure störend, indem durch Dissociation Salzsäure frei wird.

b) Reactionen mit Tropäolin 00[1]). Lösung von 0,25 : 1000.

Ganz dieselben Reactionen macht man mit der Tropäolinlösung. Ausserdem werden von den Mischungen 2, 3, 4, 5 noch einige Tropfen in einem kleinen Porzellan-

1) Nur diese Handelsmarke ist brauchbar.

schälchen unter Vermeidung zu starker Erhitzung auf freier Flamme zur Trockne gedampft: intensiv blau gefärbter Rückstand. Pepton stört bei sehr grossen Mengen, bei geringen nicht.

c) Reactionen mit Günzburg'schem Reagens: 1 g Vanillin, 2 g Phloroglucin, 100 ccm Alkohol.

1. Man versetzt einige Tropfen der Salzsäurelösung A mit einem Tropfen des Günzburg'schen Reagens, dampft in einer kleinen Porzellanschale über freier Flamme, jedoch unter Vermeidung zu starker Erhitzung zur Trockne, indem man die Verdunstung durch Umschwenken und Aufblasen befördert: purpurrother Rückstand.

Dieselben Versuche macht man mit den Mischungen 2, 3, 4 und 5.

Das Pepton stört die Günzburg'sche Reaction nicht, Milchsäure giebt sie nicht.

II. Nachweis der Milchsäure.

a) Mit Uffelmann'schem Reagens. 10 ccm 2procent. Phenollösung mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung versetzt: amethystblaue Flüssigkeit.

1. Man setzt zu der stärkeren Salzsäurelösung A einige Tropfen des Reagens: Entfärbung.

2. Ebenso zu der Milchsäurelösung: Citronengelbe Färbung.

3. Ebenso zu einem Gemisch gleicher Theile Salzsäure A und Milchsäure: Citronengelbe Färbung. Schluss: Mit dem Uffelmann'schen Reagens ist Milchsäure neben Salzsäure, aber nicht Salzsäure neben Milchsäure nachweisbar.

4. Man versetzt Milchsäurelösung mit Uffelmann-schem Reagens und theilt in 3 Theile A', B', C'. Man setzt zu A' das gleiche Vol. Wasser, zu B' das gleiche Vol. concentrirter Kochsalzlösung, zu C' das gleiche Vol. 3procent. Kochsalzlösung: nur B' wird entfärbt, die

Gegenwart von Kochsalz hindert also im Allgemeinen die Erkennung der Milchsäure nicht.

b) Vorgängige Trennung der Milchsäure. Man mischt 25 ccm der Salzsäure A und der Milchsäurelösung, schüttelt mit dem gleichen Vol. Aether, trennt den Aether ab und schüttelt die wässrige Flüssigkeit nochmals mit Aether. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden durch ein trockenes Filter filtrirt und abdestillirt. Der Rückstand mit wenig Wasser übergossen. Mit dieser Lösung macht man die Uffelmann'sche Reaction. Die vorgängige Isolirung der Milchsäure durch Aether findet besonders bei Magenflüssigkeiten Anwendung, wenn Eigenfärbung die Erkennung der Milchsäure direct verhindert oder erschwert.

III. Quantitative Bestimmung der Salzsäure nach Sjöqvist.

5 ccm der Salzsäurelösung A, ebensoviel Milchsäurelösung und einige Tropfen der Albumoselösung werden in einem Porzellanschälchen oder Platinschälchen mit einer Messerspitze absolut reinem Baryumcarbonat[1]) versetzt, die Mischung auf dem Wasserbad erhitzt, dabei mit einem dünnen Glasstäbchen gut durchgerührt, dann dieses abgespritzt, die Mischung zur Trockne gedampft. Sie besteht jetzt aus Chlorbaryum, milchsaurem Baryt, überschüssigem Baryumcarbonat, Albumose und den etwa vorhandenen, in Magenflüssigkeit nie fehlenden Salzen. Man erhitzt nun auf freier Flamme, glüht gelinde, bis die Kohle zum grossen Theil verascht ist (vollständige Veraschung ist überflüssig). Dabei verbrennt bezw. verkohlt die organische Substanz, der milchsaure Baryt geht in Baryumcarbonat über, während das Chlorbaryum

1) Enthält das Baryumcarbonat kohlensaures Alkali, was sehr häufig der Fall ist, so wird die Salzsäure zu niedrig gefunden.

unverändert bleibt. Man lässt das Schälchen erkalten, zieht den Rückstand mit heissem Wasser aus und filtrirt durch ein kleines Filter: es geht nur Chlorbaryum nebst den etwa vorhandenen sonstigen Salzen in Lösung, während der kohlensaure Baryt als unlöslich zurückbleibt. Man wäscht das Schälchen mit heissem Wasser nach, filtrirt durch das vorher gebrauchte Filter und wäscht so lange mit Wasser nach, bis eine Probe des Waschwassers mit Schwefelsäure versetzt klar bleibt. Wird sie trübe, so bewahrt man die Probe auf und wäscht weiter nach. Filtrat und Waschwasser enthalten sämmtlich Salzsäure der Magenflüssigkeit, gebunden an Baryum. Der Baryumgehalt ist somit ein directer Massstab für den Gehalt an Salzsäure.

Zur Bestimmung des Baryumgehaltes werden Filtrat und Waschwasser[1]) mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, in einem Bechergläschen auf dem Drahtnetz zum beginnenden Sieden erhitzt, dann mit einigen ccm. (gleichfalls vorher erhitzter) verdünnter Schwefelsäure versetzt[2]), dann auf dem Wasserbad weiter erhitzt, bis sich das Baryumsulfat klar abgesetzt hat, durch ein aschefreies Filter filtrirt[3]), der Niederschlag vollständig auf das Filter gebracht und so lange gewaschen, bis eine Probe des Waschwassers sich mit Silberlösung oder auch mit Chlorbaryumlösung nicht mehr trübt. Dann füllt man das Filter nach einander einmal mit Alkohol absolut., einmal mit Aether, lässt den Aether verdunsten, bringt das Filter

---

1) Ist das Volumen erheblich über 50 ccm geworden, so muss man vorher in einer Abdampfschale auf ungefähr 50 ccm eindampfen.

2) Die aufbewahrte Probe (s. oben) wird jetzt hinzugegossen.

3) Die sehr verbreiteten aschefreien Filter No. 589 von Schleicher u. Schüll lassen leicht Baryumsulfat hindurch, namentlich im Beginn des Filtrirens; lässt man bis zum nächsten Tage stehen und filtrirt nach leichtem Erwärmen, so ist man vor dem Durchgehen von Baryumsulfat mehr geschützt, aber auch nicht vollständig.

sammt dem Baryumsulfat in einen gewogenen Tiegel (am besten Platintiegel), erhitzt anfangs gelinde, dann stärker, bis alle Kohle verbrannt ist, wägt nach dem Erkalten. 1 Mol. Baryumsulfat $BaSO_4$ entspricht 2 Mol. Salzsäure HCl. 233 Gew.-Th. entsprechen 73 Gew.-Th. Salzsäure (HCl).

Statt das Baryum als Sulfat zu fällen und zu wägen, kann man auch folgendermassen verfahren. Man versetzt die wässerige Lösung mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat, filtrirt das ausgeschiedene Baryumcarbonat ab, wäscht aus, löst in verdünnter Salzsäure. Zweckmässig spritzt man das Baryumcarbonat zu dem Zweck in ein Bechergläschen, löst es in verdünnter Salzsäure und filtrirt die Lösung durch das Filter, welches zum Sammeln des Baryumcarbonat gedient hatte, wäscht nach. Die Lösung wird auf dem Wasserbad völlig eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und unter Zusatz von nicht zu wenig Kaliumchromatlösung[1]) mit schwacher Silberlösung von bekanntem Gehalt titrirt (etwa eine Lösung von 2,9075 g $AgNO_3$ zu 1 L. gelöst, von welcher 1 ccm = 0,001 NaCl). Benutzt man die angegebene Silberlösung, so ergiebt sich der Procentgehalt der Magenflüssigkeit an HCl, vorausgesetzt, dass man 10 cm derselben angewendet hat, nach folgender Formel: $x = \frac{n \times 3{,}65}{585}$ wobei n die Anzahl der verbrauchten Ccm. Silberlösung bedeutet.

IV. Prüfung von Magenflüssigkeit resp. Erbrochenem auf Pepsingehalt.

Man versetzt 10 bis 20 ccm der Flüssigkeit mit 10 resp. 20 Tropfen reiner, auf das 10fache Volumen ver-

---

1) Der Zusatz darf nicht zu gering sein, weil sich das Kaliumchromat mit dem Chlorbaryum zu unlöslichem Baryumchromat und Chlorkalium umsetzt.

dünnter Salzsäure, setzt dann einige Fibrinflocken oder ein Scheibchen hartgekochtes Eiweiss hinzu und hält die Mischung bei 40°. Die Fibrinflocke muss sich in einer viertel bis halben Stunde bis auf geringe Reste lösen, das Eiweissscheibchen nach einer Stunde deutlich verkleinert sein.

V. Abhängigkeit der Verdauung von der Quantität des Pepsin.

Man stellt eine Verdauungsflüssigkeit aus käuflichem Pepsin und Verdauungssalzsäure her. Steht Pepsin zur Verfügung, welches sich im Wasser klar oder fast klar löst, so löst man etwa 0,5 g desselben in 500 ccm Verdauungssalzsäure (hierunter ist in Folgendem stets eine Mischung von 10 ccm officineller Salzsäure mit 990 ccm Wasser [10 ccm Salzsäure auf 1 l aufgefüllt] verstanden, auf S. 130 oben als Salzsäurelösung A bezeichnet); steht nur in Wasser unlösliches Pepsin zu Gebot, welches übrigens trotzdem sehr wirksam sein kann, so übergiesst man 1 g desselben mit Wasser, rührt gut durch, filtrirt und wäscht mit Wasser nach, bis das Filtrat keine Milchzucker-Reaction mehr giebt, spritzt den Rückstand nach Durchstossung des Filters mit 200 ccm Verdauungssalzsäure in einen Kolben, lässt 24 Stunden unter öfterem Schütteln bei Zimmertemperatur oder gelinder Wärme stehen, filtrirt ab und bringt mit Verdauungssalzsäure auf $^1/_2$ Liter. In 3 Reagensgläser A, B, C bringt man annähernd gleiche Quantitäten Fibrin [1]) am besten abgewogene Mengen (ca. 1 g). Zu A setzt man 10 ccm Verdauungssalzsäure, zu B 5 ccm Verdauungssalzsäure und 5 ccm Pepsinsalzsäure, zu C 10 ccm Pepsinsalzsäure und setzt die Gläser in ein Wasserbad von 40°. Das Fibrin in A quillt, löst sich aber nicht,

---

1) Statt frischen Fibrins kann man hierzu auch in Glycerin aufbewahrtes anwenden, nachdem man es durch gründliches Waschen von anhängendem Glycerin befreit hat.

in B und C löst es sich und zwar in C schneller, wie in B. — Wenn das angewendete Pepsin sehr wirksam ist, so kann es auch vorkommen, dass zwischen B und C kein Unterschied zu bemerken ist; alsdann wendet man stärkere Verdünnungen an.

Man kann den Versuch auch so anstellen, dass man in alle Gläser Fibrin und Verdauungssalzsäure bringt, zu A nichts weiter hinzusetzt, zu B 2 Tropfen Glycerinextract einer Magenschleimhaut, zu C 4 Tropfen desselben. Nach Grützner wird die Wahrnehmung der Differenz erleichtert, wenn man mit Carmin gefärbtes Glycerin verwendet. Man lässt zum Zweck der Färbung das Fibrin in einer möglichst neutralen, durch Abdampfen von Ammoniak befreiten, etwa 1 procent. Carminlösung 24 Stunden liegen und wäscht dasselbe mit Wasser aus.

VI. Einfluss von die Verdauung störenden Körpern.

In 10 ccm Pepsinsalzsäure löst man 2,5 g Gummi arabicum durch längeres Schütteln ohne Erwärmen = A, ebenso 5 g Rohrzucker = B. Eine dritte Probe bleibt ohne Zusatz = C. In jedes dieser Gläser bringt man 1 g frisches oder in Glycerin aufbewahrtes, gut abgepresstes Fibrin und digerirt bei 40°. In C löst sich das Fibrin schnell, langsam in B, noch langsamer in A. — Auch manche indifferente Körper, welche keine Affinität zur Salzsäure haben, vermögen die Verdauung zu verlangsamen.

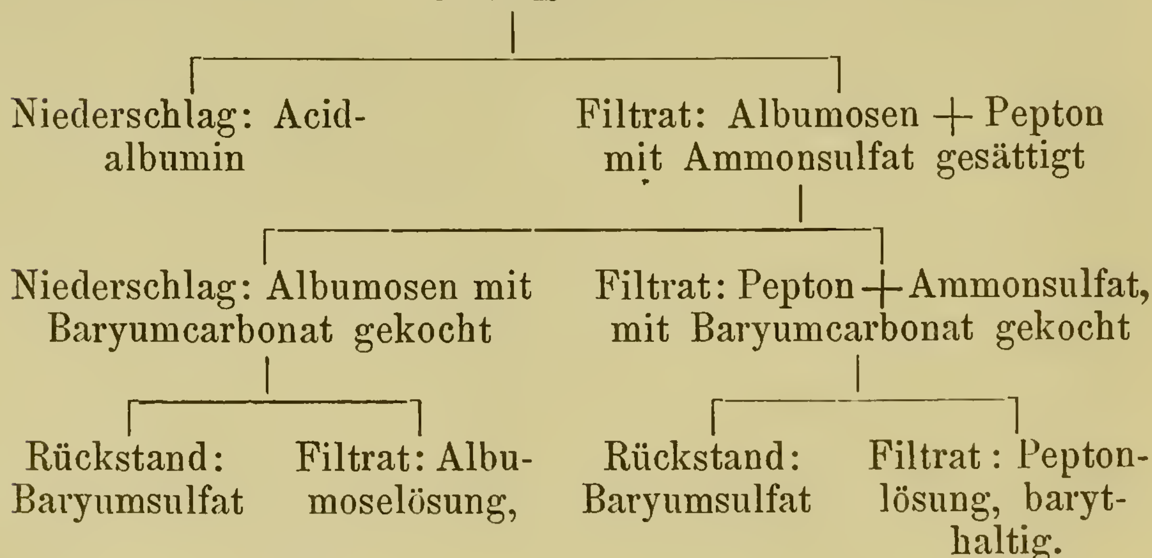
VII. Vergleichung verschiedener Pepsinsorten des Handels.

Das Verfahren ist etwas verschieden, je nachdem das Pepsin in Wasser löslich ist oder nicht. Im ersten Fall wird 1 g direct in 500 ccm Verdauungssalzsäure gelöst, in letzterem wird 1 g, wie unter V S. 135 angegeben, von Milchzucker befreit, dann mit 500 ccm Verdauungssalzsäure in

einen Kolben gespült oder auch direct ohne vorgängiges Auswaschen mit Verdauungssalzsäure übergossen, in diesem 24 Stunden bei Zimmertemperatur oder gelinder Wärme digerirt, dann durch ein nicht angefeuchtetes Filter filtrirt. In einer Anzahl von Reagensgläsern werden gleiche abgewogene Mengen von gut abgepresstem Fibrin mit je 10 ccm der Pepsinsalzsäure bei 40^0 digerirt und die Unterschiede in der Auflösung beobachtet. Um Zufälligkeiten auszuschliessen, muss man von jeder Pepsinsalzsäure mehrere Proben ansetzen. Man wendet zuerst je 1 g Fibrin an; ergeben sich dabei keine Unterschiede, so macht man Versuchsreihen mit $^1/_2$ und 2 g. — Statt des Fibrins können auch Eiweissscheibchen dienen. — Die genauere Ermittelung kann nur auf dem Wege der quantitativen Analyse geschehen.

VIII. Darstellung der Verdauungsproducte.

250 g Fibrin mit $1^1/_2$ L. künstlichem Magensaft
48 Stunden bei 40^0 digerirt, mit Natriumcarbonat
neutralisirt



Als Material dient am besten gut abgepresstes, frisches Blutfibrin.

Steht nur gekochtes und dann in Chloroformwasser aufbewahrtes Fibrin zur Verfügung, so wird dieses zweckmässig vorbereitet, indem man es vorher in einer grossen Schale (emaillirten Eisenschale) mit (Leitungs-) Wasser er-

hitzt, welches auf 1 L. 2—3 ccm Salzsäure enthält. Es quillt dabei auf und wird gallertig. Man benutzt die Gallerte nach dem Erkalten. Sie löst sich fast ebenso gut, wie frisches Fibrin. Die Quellung bleibt jedoch mitunter unvollständig; vermuthlich dann, wenn das Fibrin vor dem Einbringen in Chloroformwasser zu anhaltend gekocht war. Auch frisches Fibrin muss unbedingt ausgekocht werden und zwar wiederholt, zuerst mit Wasser, dann mit schwach angesäuertem Wasser — nicht sowohl, um es zum Quellen zu bringen, als zum Zweck der Reinigung — wenn man beabsichtigt, die erhaltenen Verdauungsproducte zu irgend welchen Versuchen an Thieren zu benutzen. Es können sonst den Verdauungsproducten toxische Substanzen (Ptomaïne oder Gautier's Leucomaïne) beigemischt sein. Man benutzt zum Auskochen gewöhnliches Wasser, welches mit je 1 ccm Salzsäure auf 1 L. versetzt ist.

Statt des Fibrins kann man zum Verdauungsversuche auch die Fleisch-Pressrückstände benutzen[1]), welche bei der Untersuchung der löslichen Bestandtheile des Fleisches (siehe das Kapitel „Muskelfleisch" S. 117) erhalten sind.

Als ein sehr reinliches und vorwurfsfreies Material ist auch auscoagulirtes Eieralbumin zu empfehlen. Das Albumen einer grösseren Anzahl von Eiern wird sorgfältig vom Dotter getrennt, in einem Cylinder mit dem gleichen Volumen Wasser durchgeschlagen, mit Salzsäure genau neutralisirt, vom entstehenden Niederschlag abfiltrirt (durch Papier oder auch durch Leinwand unter mehrmaligem Zurückgiessen), das klare Filtrat unter Umrühren in kochendes Wasser eingetragen, die Reaction wird ev. durch Essigsäure ganz schwach sauer gemacht. Man er-

---

1) In diesem Falle sind jedoch die Verdauungsproducte mit Leimalbumose resp. Leimpepton verunreinigt.

hitzt bis zum wallenden Sieden. Der Niederschlag wird mit heissem Wasser gründlich ausgewaschen.

Zur Verdauung wird das Fibrin mit wenigstens dem 5fachen künstlichen Magensaft in einer Flasche oder einem Cylinder 48—72 Stunden bei 40⁰ digerirt. Bei Anwendung der Fleischrückstände von 400 g Fleisch sind etwa 2½ l erforderlich, bei Anwendung des Eieralbumin aus 20 Eiern 2 l. Als künstlichen Magensaft benutzt man die oben angegebene Pepsinsalzsäure (2 g Pepsin auf 1 l) oder Verdauungssalzsäure mit Zusatz von Glycerinextract der Magenschleimhaut (etwa 4 ccm auf 1 l) oder einen salzsauren Auszug aus Magenschleimhaut. — Kühne[1]) empfiehlt, den Inhalt der Labdrüsen des gut gewaschenen Magens durch Streichen mit einem Spatel auszudrücken und 10 g dieses Breies mit 1 l Salzsäure von 4 p. M. HCl 4 Stunden bei 40⁰ zu digeriren (Kühne's „Normalmagensaft"). Es wird auch empfohlen, die Schleimhaut direct mit der Salzsäure von 4 p. M. auszuziehen. Bei Anwendung von Pepsinsalzsäure bilden sich vorwiegend Albumosen, nur wenig Pepton, bei Anwendung des künstlichen Magensaftes aus Magenschleimhaut soll sich mehr Pepton bilden, es ist jedoch zu bemerken, dass die Wirkung der salzsauren Auszüge aus Magenschleimhaut inconstant und oft sehr mangelhaft ist. Dazu kommt, dass diese Auszüge noch schleimige, nicht näher bekannte Eiweisskörper enthalten, welche die Producte in hohem Grade verunreinigen. Zur Vermeidung derselben empfiehlt Kühne[2]) einen gereinigten, folgendermassen hergestellten Magensaft. Die abpräparirte Schleimhaut aus dem Fundus des Schweinemagens wird mit der 7fachen Quantität Verdauungssalzsäure von 0,5 pCt. HCl 6 Tage bei 40⁰ erhalten, darauf direct mit schwefelsaurem Ammoniak gesättigt, wobei sich ein harzige, grosse, klebende Brocken

---

1) Zeitschr. f. Biol., Bd. 19, S. 184.
2) Ebendaselbst, Bd. 22, S. 426 u. 428.

darstellender Niederschlag bildet. Derselbe wird gesammelt, die Salzlösung möglichst abgepresst, dann rasch mit Wasser abgewaschen und in Verdauungssalzsäure von 0,5 pCt. HCl., welche $^1/_4$ pCt. Thymol gelöst enthält, gelöst (das 5fache der angewendeten Magenschleimhaut), von Neuem einige Tage bei 40^0 gehalten und mit schwefelsaurem Ammoniak gesättigt. Der Niederschlag „gereinigtes Pepsin“ wird zur Verdauung benutzt, indem man ihn in Verdauungssalzsäure zertheilt; man nimmt 10 Mal soviel Verdauungssalzsäure, als Schleimhaut angewendet worden war.

Hat die Digestion unter wiederholtem Umrühren bezw. Schütteln 2 bis 3 Tage gedauert, so colirt man die Lösung durch Leinwand und neutralisirt sie in einer grossen Schale unter gelindem Erwärmen mit Natriumcarbonatlösung, filtrirt von dem Neutralisationsniederschlage ab. Man überzeugt sich, dass der Niederschlag im Wesentlichen aus Acidalbumin besteht (Löslichkeit in schwachen Alkalien, Ausfällbarkeit durch Mineralsäuren). Das Filtrat wird anfangs auf freiem Feuer kochend eingedampft. Dabei scheidet sich stets noch etwas Eiweiss unlöslich aus, welches in Form von Globulin in der Verdauungslösung vorhanden zu sein scheint und von welchem man die Flüssigkeit durch Filtration befreit, ehe sie einen zu hohen Grad der Concentration angenommen hat. Die Reaction muss dabei möglichst genau neutral gehalten werden (durch Natriumcarbonat resp. verdünnte Salzsäure). Man dampft auf dem Wasserbad bis auf ungefähr 200 ccm ein. Es handelt sich nun darum, die Albumosen von dem Pepton zu trennen. Dieses kann durch Sättigen der mit Essigsäure angesäuerten Lösung mit Kochsalz oder durch vollkommenes Sättigen mit Ammoniumsulfat geschehen: dabei scheiden sich die Albumosen unlöslich aus, während das Pepton in Lösung bleibt. Der Vorzug des Ammoniumsulfats vor Essigsäure + Kochsalz liegt in der vollkommeneren Ausscheidung der Albumosen, jedoch bleibt auch bei Anwendung von Ammonium-

sulfat häufig etwas Deuteroalbumose (Kühne) unausgefällt; der Nachtheil desselben besteht darin, dass die nachträgliche Entfernung des Ammoniumsulfats weit grössere Schwierigkeiten macht, wie die des Kochsalzes.

Trennung der Albumosen vom Pepton durch Ammonsulfat.

Man bringt die eingedampfte Lösung auf 200 ccm und giesst sie auf 100 g feingeriebenes, in einer grossen Reibschale befindliches Ammoniumsulfat. Man reibt gut durch, bis kein Ammoniumsulfat mehr wahrnehmbar ist, und trennt die zähen, sich abscheidenden Klumpen von Albumosen von der Lösung durch Abgiessen. Die Lösung wird aufbewahrt, der Klumpen noch einmal mit gesättigter Lösung von Ammonsulfat durchgerieben, diese zweite Lösung fortgegossen.

Es handelt sich nun darum, den Albumose-Niederschlag von dem anhängenden und eingeschlossenen Ammoniumsulfat zu befreien. Zu dem Zweck löst man ihn in Wasser auf und kocht die ziemlich dünne Lösung anhaltend (am besten in einer emaillirten eisernen Schale) mit Baryumcarbonat unter Ersatz des Verdampfenden durch heisses Wasser[1]). Beim Kochen mit Baryumcarbonat wird die Schwefelsäure an das Baryum gebunden, während das Ammon entweicht. Man kocht so lange, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Ammoniak riecht und eine filtrirte Probe mit Chlorbaryum keine Trübung mehr giebt, also alle Schwefelsäure an Baryum gebunden ist. Nunmehr wird filtrirt[2]). Die so erhaltene Albumoselösung ist sehr häufig, vielleicht stets baryumhaltig, oft in

1) Man kann auch einen Theil des Ammonsulfats vorher durch Dialyse entfernen oder durch Einkochen, Abgiessen vom ausgeschiedenen Ammoniumsulfat und Wiederverdünnen.

2) Eine geringe Trübung schadet nicht, falls man die Lösung noch mit Ammoniumcarbonat ausfällt, der dabei entstehende Niederschlag von Baryumcarbonat reisst die Reste von Baryumsulfat mit nieder.

beträchtlichem Grade (Erkennung durch Schwefelsäurezusatz zu einer Probe). Zur Entfernung des Baryum setzt man Ammoniak und Ammoniumcarbonat hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht, erwärmt und filtrirt von dem entstandenen Baryumcarbonat, am besten nach längerem Stehen, ab. Das Filtrat dampft man auf dem Wasserbad auf ein geringes Volumen ein, fällt mit Alkohol von 95 pCt. oder Alkohol absolutus, wobei sich die Albumosen als zähe Klumpen abscheiden. Man lässt einige Stunden unter starkem Alkohol stehen, am besten unter Erneuerung des Alkohols, bis die Masse hart und bröcklig geworden ist, filtrirt ab, wäscht nach einander einmal mit Alkohol absolutus und 2 Mal mit Aether (ganz zweckmässig ist es auch, die Albumosen nach dem Waschen mit Alkohol zwischen Filtrirpapier abzupressen, dann in der Reibschale mit Aether zu verreiben), presst den überschüssigen Aether ab und trocknet die Albumosen über Schwefelsäure oder befreit sie in der Reibschale von anhängendem Aether. Man erhält so ein feines weisses oder gelblich-weisses Pulver, welches nach Kühne ein Gemisch von 4 Körpern ist: Dysalbumose, Protalbumose, Deuteroalbumose und Heteroalbumose, auf deren Trennung hier nicht eingegangen werden kann.

a) Verhalten der Albumose beim Erhitzen. — Man erhitzt eine kleine Probe 3 Stunden lang auf 130 bis 140°, lässt erkalten, übergiesst mit Wasser. Die Albumose löst sich in Wasser nicht mehr oder nur theilweise, soweit sie noch nicht verändert ist. Man filtrirt, wäscht aus. Den unlöslichen Rückstand erwärmt man im Reagensglas mit schwacher Sodalösung: theilweise Lösung. Die filtrirte Lösung säuert man vorsichtig mit Salzsäure an: Niederschlag. Die Albumose wird beim Erhitzen, vermuthlich unter Abgabe von Wasser, in einen eiweissartigen Körper zurückverwandelt (R. Hofmeister).

b) Man löst 5 g in 100 ccm Wasser unter Erwärmen. Die Lösung erfolgt mit geringer Trübung (Dysalbumose

und event. Reste von Eiweiss). Die filtrirte Lösung dient zu folgenden Reactionen:

Reactionen der Albumose.

1. Man erhitzt eine Probe zum Sieden: die Lösung bleibt unverändert (event. nach vorübergehender Trübung), auch beim Ansäuern mit Essigsäure, auch wenn man dann noch einige Tropfen Chlornatriumlösung hinzusetzt.

2. Man säuert mit Essigsäure an und setzt concentrirte Chlornatriumlösung hinzu: die Lösung trübt sich, wird bei Erwärmen aber wieder klar, beim Abkühlen trübt sie sich auf's Neue.

3. Man versetzt eine Probe mit einigen Tropfen Salpetersäure; es entsteht eine Trübung bezw. Niederschlag [1]) der sich im Ueberschuss der Salpetersäure wieder löst. Die Lösung färbt sich beim Stehen oder gelinden Erwärmen citronengelb; beim Uebersättigen mit Natronlauge geht diese Färbung in Orange über (Xanthoproteinreaction).

4. Man säuert die Lösung mit einigen Tropfen Essigsäure an und fügt dann Ferrocyankaliumlösung hinzu: starke Trübung, die sich beim Erwärmen löst (oft nicht ganz vollständig).

5. Man versetzt eine Probe mit etwa dem halben Volumen Natronlauge und fügt dann tropfenweise Kupfersulfatlösung hinzu. Das anfangs ausfallende Kupferoxydhydrat löst sich beim Umschütteln mit purpurvioletter Farbe: „Biuret-Reaction". Ein Ueberschuss von Kupfersulfat macht die Farbe der Lösung blau-

1) Die Trübung kann ausbleiben, wenn die Lösung sehr salzarm ist. Man wiederholt dann den Versuch, setzt aber vor dem Zusatz der Salpetersäure einige Tropfen Kochsalzlösung hinzu. — Stammt die Albumose aus Fleischrückständen, so gelingt diese Reaction nicht resp. stets erst bei Zusatz von mehr Chlornatrium.

violet. Diese Färbung ist uncharakteristisch, weil sie auch dem Eiweiss zukommt.

Ein Theil der Albumoselösung wird auf das 10fache verdünnt = 0,5 pCt.

1. Biuretreaction. — Modification nach Posner. Man schichtet eine verdünnte Kupferlösung über die mit Natronlauge versetzte Albumoselösung, indem man die Kupferlösung vorsichtig an der Wand des schräg gehaltenen Reagensglases herabfliessen lässt. Die charakteristische Färbung entwickelt sich an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten resp. von dieser ausgehend. Für dünne Lösungen empfehlenswerth. Bei solchen kann man auch zweckmässig von einer ammoniakalischen Kupferlösung oder Fehling'schen Lösung Gebrauch machen.

2. Proben der Lösung versetzt man mit Quecksilberchlorid, Tanninlösung, einigen Tropfen Salzsäure + Phosphorwolframsäure: unlösliche Niederschläge.

3. Eine Probe versetzt man mit einigen Tropfen Millon's Reagens und erhitzt: rother Niederschlag.

Darstellung des Peptons.

Die bei der Ausfällung der Albumosen erhaltene Lösung enthält das Pepton (nebst etwas Deuteroalbumose). Um zunächst noch etwa darin enthaltene Reste von anderen Albumosen zu entfernen, löst man unter Erwärmen noch ca. 20 g Ammonsulfat darin auf und filtrirt nach völligem Erkalten von dem auskrystallisirten Ammonsulfat und etwa ausgeschiedenen Resten von Albumosen ab[1]). Bevor man aus dem Filtrat das Pepton darstellt, überzeugt man sich durch die Biuretreaction, ob überhaupt eine nennenswerthe Quantität von Pepton darin enthalten ist. Zu dem

1) Nach Kühne kann man auch die Deuteroalbumose entfernen, wenn man jetzt mit Essigsäure ansäuert. Zeitschr. f. Biol., Bd. XXIX, S. 3.

Zweck versetzt man eine Probe mit so viel Natronlauge von 1,34 spec. Gew., dass sich Natriumsulfat auszuscheiden beginnt, dann mit Kupfersulfat. Tritt alsdann keine intensiv rothe Färbung der Flüssigkeit auf, so lohnt die weitere Bearbeitung nicht. Die Darstellung des Peptons aus der Lösung geschieht genau so, wie bei der Albumose angegeben ist, durch Kochen mit Baryumcarbonat etc., zweckmässig scheidet man jedoch vor der Behandlung mit Baryumcarbonat einen Theil des Ammonsulfats durch Eindampfen und Auskrystallisiren ab. Da das Baryumcarbonat in der Regel nicht ganz frei von löslichen Salzen ist, so häufen sich diese neben dem Chlornatrium in der peptonhaltigen Flüssigkeit an; die Folge davon ist, dass das erhaltene Pepton sehr stark aschehaltig ist.

Die Reactionen stimmen mit denen der Albumose überein, jedoch bewirkt weder Essigsäure + Ferrocyankalium, noch Essigsäure + Chlornatrium, noch Salpetersäure Fällungen.

Statt durch Ammonsulfat kann man die Albumosen auch durch Chlornatrium aus der angesäuerten Lösung fällen. Zu dem Zweck bringt man die erhaltene Lösung auf 200 ccm, setzt 10 ccm Eisessig hinzu und verreibt mit 75 g reinem Chlornatrium. Die Abtrennung geschieht ebenso, wie bei Anwendung von Ammonsulfat, man wäscht mit concentrirter Salzlösung aus. Die Entfernung des Chlornatrium geschieht durch Dialyse. Nach der Dialyse dampft man ein und fällt mit Alkohol etc. Man kann auch zur Reinigung den Niederschlag in Wasser lösen, die Lösung erhitzen, Kochsalzlösung hinzusetzen, bis die Flüssigkeit in der Hitze nicht mehr ganz klar ist, dann erkalten lassen und den so erhaltenen Niederschlag durch Dialyse reinigen. — Die Ausfällung der Albumose durch Essigsäure + NaCl ist nicht so vollständig, wie durch Ammonsulfat. Das in Lösung bleibende Pepton ist daher Albumose-haltig.

IX. Einfluss störender Substanzen, quantitativ untersucht.

Die Versuche können mit Fibrin, gehacktem coagulirtem Eieralbumin oder, was sehr zu empfehlen ist, mit flüssigem Eiereiweiss angestellt werden. Die Resultate

sind nicht ganz gleichwerthig. In geringerem Grade störende Einflüsse treten bei Anwendung von Fibrin oft nicht hervor, sondern nur bei Anwendung von Eiweiss. — Ferner machen sich mitunter schwächer störende Einflüsse eher bemerkbar, wenn man Pepsinsalzsäure zur Verdauung anwendet, als wenn hierzu der Auszug von Magenschleimhaut dient. Endlich ist auch die Zeit der Digestion von Einfluss. Es ist, um störende Einflüsse zu erkennen, öfters nöthig, die Zeit der Digestion bis auf 4 Stunden abzukürzen. Die Beantwortung der Frage, ob eine Substanz die Verdauung stört, ist also, streng genommen, nicht im Allgemeinen zu geben, sondern sie gilt nur für die besonderen in dem Versuch eingehaltenen Versuchsbedingungen. Es giebt allerdings auch Substanzen, welche die Verdauung stören, auch wenn die Bedingungen für die Verdauung die günstigsten sind, so die Gegenwart von viel Zucker, viel Gummi oder Pflanzenschleim[1]). Bei Anwendung von Fibrin oder hartgekochtem Eiweiss kann man entweder das ungelöste Eiweiss bestimmen oder das gelöste oder beides; bei Anwendung von Eiweisslösung fällt die Bestimmung des ungelöst gebliebenen naturgemäss fort. Beschränkt man sich auf die Bestimmung des ungelöst gebliebenen Antheils, so wird das Neutralisationspräcipitat zu den Verdauungsproducten hinzugerechnet, was kaum gerechtfertigt ist. Vorzuziehen ist es jedenfalls, das ungelöste Eiweiss + dem fällbaren Eiweiss einerseits zu bestimmen, das peptonisirte (Albumose + Pepton) andererseits, oder auch die Quantität des in die Verdauung gegebenen Eiweisses zu bestimmen und die Quantität des peptonisirten in den Verdauungsmischungen[2]). Zweckmässig ersetzt man die sehr zeit-

---

1) Mugdan, Berl. klin. Wochenschr. 1891, No. 32.

2) Bestimmt man gleichzeitig auch die Quantität des coagulirbaren Eiweiss (einschliesslich des ungelöst gebliebenen Restes) in den Verdauungsmischungen, so hat man eine Controlle für die

raubende und auch nicht ganz genaue Bestimmung des Trockengehalts durch die N-Bestimmung nach Kjeldahl.

Ein Beispiel für die Anstellung derartiger Versuche möge genügen.

Man versetzt Hühnereiweiss mit dem gleichen Volum Wasser, schüttelt gut durch, neutralisirt genau mit Salzsäure, colirt unter mehrmaligem Zurückgiessen durch Leinwand, bis eine nur schwach opalisirende Lösung resultirt.

In eine Reihe von Kolben oder Flaschen (mit Stöpsel) bringt man je 50 ccm Pepsinsalzsäure, einerseits reine, andererseits solche, welche den zu prüfenden Körper in abgewogener Quantität enthält, oder man setzt zu einer Anzahl Proben den zu prüfenden Körper hinzu und löst ihn durch Schütteln ohne Erwärmen. In jeden Kolben bringt man dann 20 ccm Eiweisslösung, schüttelt gut durch und digerirt unter wiederholtem Schütteln bei 40°. Um Zufälligkeiten auszuschliessen, muss jede Mischung in zweifacher Zahl angesetzt werden.

Zur Bestimmung des N-Gehaltes der Eiweisslösung erhitzt man 20 ccm derselben mit 10 ccm concentrirter Schwefelsäure und etwas Kupferoxyd (oder Quecksilberoxyd). Auch diese Bestimmung ist doppelt auszuführen. Die Erhitzung muss anfangs mit grosser Vorsicht geschehen, sonst geht die Bestimmung leicht durch Schäumen verloren. Zweckmässig giesst man, nachdem die Erhitzung etwa 1 Stunde gedauert hat, noch 15 ccm erhitzter Schwefelsäure hinzu. Nach Vollendung der Oxydation, die sogar ohne Zusatz von Kaliumpermanganat erreichbar ist, lässt man erkalten, verdünnt die Lösung, lässt wieder erkalten, bringt sie in einen Messkolben und füllt auf 100 ccm auf. 25 oder 50 ccm der gut durchgeschüttelten Lösung dienen zur Bestimmung des Ammoniak resp. N-Gehaltes. Zum Auffangen des Ammoniaks reichen

---

Richtigkeit der Analyse: die Summe dieser Werthe und der Albumosen muss der Quantität des angewendeten Eiweiss gleich sein.

20 resp. 40 ccm Viertelnormal-Schwefelsäure aus. Durch Multiplication des Stickstoffs mit 6,25 ergiebt sich der Eiweissgehalt. Nachdem die Digestion die gewünschte Anzahl von Stunden gedauert hat, neutralisirt man die Mischungen mit verdünnter Natronlauge (Halb- oder Viertelnormalnatron), erhitzt zum Sieden und fügt zur vollständigen Ausfällung alles fällbaren Eiweiss Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction und 5 ccm concentrirte Kochsalzlösung hinzu. Nunmehr lässt man erkalten, spült die ganze Flüssigkeit sammt Niederschlag in einen Messkolben von 100 oder 200 ccm Inhalt, füllt bis zur Marke auf, filtrirt durch ein nicht angefeuchtetes Filter und nimmt ein Viertel oder die Hälfte des Ganzen zur N-Bestimmung.

Der N-Gehalt der Pepsinsalzsäure ist so gering, dass er nicht berücksichtigt zu werden braucht, wohl aber ist das nöthig, wenn man einen Auszug aus Magenschleimhaut benützt. Ebenso ist natürlich der etwaige N-Gehalt der geprüften Substanz in Rechnung zu stellen.

Nicht immer kann man so verfahren, vielmehr muss das Verfahren öfters modificirt werden. Ueber die Anstellung dieser Versuche vergl. Virchow's Arch., Bd. 120, S. 353; Bd. 122, S. 238; Bd. 127, S. 514; Berl. klin. Wochenschr. 1891, No. 32.

Kapitel IV: **Untersuchung des Blutes.**

a) Defibrinirtes Blut.

I. Alkalische Reaction des Blutes.
II. Reaction mit Guajak und Terpentinöl.
III. Verhalten zu Wasserstoffsuperoxyd.
IV. Lösung der Blutkörperchen.
V. Krystallisirtes Hämoglobin.
VI. Spectraleigenschaften des Oxyhämoglobins, Hämoglobins, Methämoglobins.
VII. Kohlenoxydhämoglobin.
VIII. Alkalische Hämatinlösung. Reducirtes Hämatin.
IX. Salzsaures Hämatin.
X. Häminprobe.
XI. Hämatoporphyrin.
XII. Verhalten des Blutes beim Erhitzen.

b) Blutfibrin.

I. Verhalten zur Verdauungssalzsäure.
II. Verhalten zu Wasserstoffsuperoxyd.
III. Verhalten zu Neutralsalzen.

c) Blutserum.

I. Ausfällung des Eiweisses durch Salze.
II. Trennung der Eiweisskörper.
III. Reactionen der Eiweisskörper des Blutserums.

d) Quantitative Bestimmungen im Gesammtblut.

a) Defibrinirtes Blut.

I. Reaction des Blutes.

Die alkalische Reaction des Blutes lässt sich nicht ohne Weiteres mit gewöhnlichem Lacmuspapier nachweisen, da sich dieses mit Blutfarbstoff resp. Blutkörperchen imbibirt. Dagegen gelingt der Nachweis sehr schön, wenn man einige Tropfen violetrother Lacmustinctur auf einer Thonplatte sich einsaugen lässt, dann auf diese Stelle einen Tropfen Blut bringt und denselben sofort abspült. Man erhält dann einen deutlich, selbst intensiv blauen Fleck (Liebreich). Aber auch mit gewöhnlichem Lacmuspapier kann man die alkalische Reaction auf folgendem Wege nachweisen: man verreibt etwas Blut mit so viel gepulvertem Ammonsulfat in der Reibschale, dass auch nach längerem Durchreiben noch ein Theil desselben ungelöst bleibt. In diesen Brei taucht man einen nicht zu schmalen Lacmuspapierstreifen und spült ihn dann kräftig ab. — Zuntz empfiehlt aus Seidenpapier hergestelltes Lacmuspapier. Man befeuchtet dasselbe mit einer concentrirten Lösung von Chlornatrium oder Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat, bringt mit dem Glasstab einen kleinen Tropfen Blut darauf und tupft alsbald mit Fliesspapier ab.

II. Verhalten zu Guajak und Terpentinöl.

Zu etwa 8—10 ccm Wasser setzt man einige Tropfen Blut (schüttelt durch), dann etwas Guajaktinctur (frisch hergestellt durch Auflösung von etwas Guajakharz in Alkohol im Reagensglas) bis zur milchigen Trübung, endlich etwas altes Terpentinöl. Beim Durchschütteln färbt sich die Mischung intensiv blau (Oxydation des Guajakharzes; die Blutkörperchen wirken als Sauerstoffüberträger von dem ozonisirten Terpentinöl auf das Guajakharz).

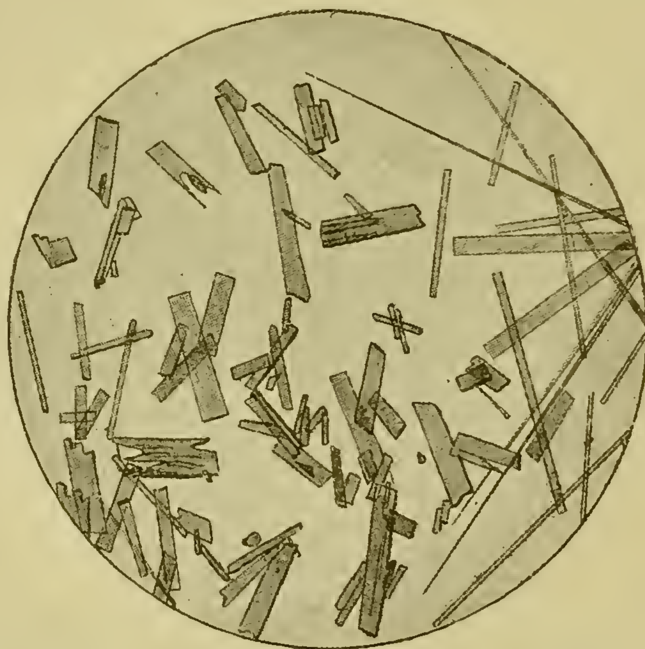
III. Reaction mit Wasserstoffsuperoxyd.

Zu einigen ccm Blut setzt man das mehrfache Volumen Wasserstoffsuperoxyd: starkes Aufschäumen unter Entwickelung von Sauerstoff und allmäliger Zersetzung des Blutfarbstoffs (sog. katalytische Wirkung des Blutfarbstoffs).

IV. Auflösung der Blutkörperchen.

Eine Probe Blut wird im Reagensglas mit etwas Aether und etwas Wasser versetzt und gut durchgeschüttelt: die Blutkörperchen lösen sich auf, das Blut wird lackfarben. Ebenso wirkt eine Lösung von gallensauren Salzen.

Fig. 3.



Oxyhämoglobin aus Hundeblut

V. Darstellung von krystallisirtem Oxyhämoglobin

ist nur mit einigen Blutarten (Hund, Pferd, Meerschweinchen, Ratte) leicht ausführbar, nicht mit Blut vom Menschen, Rind, Schwein, Kaninchen.

100 ccm Hundeblut werden im Kolben tüchtig mit Luft durchgeschüttelt, auf gegen 0^{0} abgekühlt, mit 10 ccm Aether und 10 ccm Wasser geschüttelt, sodass die Blut-

körperchen sich lösen und das Blut lackfarben wird (die Auflösung der Blutkörperchen ist mikroskopisch zu controlliren), dann bei 0° stehen gelassen. Die Ausscheidung von Oxyhämoglobinkrystallen erfolgt bei Hundeblut sofort oder nach einigen Stunden. Mikroskopische Untersuchung. Zur Reinigung filtrirt man bei niedriger Temperatur ab, presst ab, löst in möglichst wenig Wasser bei 30°, setzt allmälig unter starkem Schütteln zur Vermeidung von Gerinnung $1/5$—$1/4$ Vol. Alkohol hinzu und lässt bei 0° stehen.

VI. Spectroskopische Untersuchung.

10 ccm Blut werden auf 100 verdünnt, filtrirt, dann allmälig weiter verdünnt, bis die Lösung bei der spectroskopischen Untersuchung starke Oxyhämoglobinstreifen zeigt, zwischen D und E im Gelb und Grün das Spectrum (s. die Spectraltafel No. 1). — Man versetzt alsdann die Lösung mit wenigen Tropfen sog. Stokes'scher Lösung (Lösung von weinsaurem Eisenoxydulammoniak, stets frisch zu bereiten durch Auflösen eines erbsengrossen Stückchen Ferrosulfat in Wasser, Zusatz einer Messerspitze Weinsäure, Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaction: grünliche klare Lösung): sie verändert sofort ihre Farbe, wird bläulich oder violet und zeigt an Stelle der beiden Streifen einen breiten Streifen von reducirtem Hämoglobin (No 2 der Spectraltafel). Man kann die Reduction auch durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelammonium und Stehenlassen während einiger Minuten bewirken, jedoch dauert sie länger und neben dem breiten Streifen des reducirten Hämoglobins erscheint wohl ausnahmslos noch ein schwacher und schmaler Streifen im Roth, welcher vermuthlich von Sulfohämoglobin-Verbindungen herrührt.

Zur Bildung von Methämoglobin versetzt man eine gleiche oder etwas concentrirtere Blutlösung mit einigen Tropfen concentrirter Lösung von Ferricyankalium (frisch

herzustellen). Die Lösung nimmt eine bräunliche Farbe an und zeigt ein characteristisches Spectrum (No. 3 der Spectraltafel). Besonders hervorzuheben ist an dem Spectrum die starke Absorption des Lichtes im Blau. Weiterhin versetzt man die Methämoglobinlösung mit einigen Tropfen Schwefelammonium, lässt einige Minuten stehen und schüttelt dann kräftig mit Luft durch. Die Lösung zeigt jetzt wieder die Streifen des Oxyhämoglobins. Das Methämoglobin lässt sich also durch Reduction und nachfolgende Oxydation wieder in Oxyhämoglobin überführen.

VII. Kohlenoxydhämoglobin.

In 50 ccm Blut leitet man Leuchtgas (oder Kohlenoxyd) ein, bis das Blut deutlich kirschroth gefärbt ist.

Die spectroskopische Untersuchung bei entsprechender Verdünnung einer kleinen Probe ergiebt fast genau dieselben Absorptionsstreifen, wie für das Oxyhämoglobin. Auf Zusatz von Schwefelammonium tritt jedoch keine Reduction ein, die Streifen bleiben vielmehr unverändert.

Zur Unterscheidung des Kohlenoxydhämoglobin von Oxyhämoglobin resp. zum Nachweis des ersteren neben dem letzteren (spectroskopisch ist die Erkennung des Kohlenoxydhämoglobin in Gemischen schwierig und nur bis zu einem gewissen Grade möglich) ist ausserdem eine grosse Anzahl von Reactionen angegeben, welche alle auf der grösseren Beständigkeit des Kohlenoxydhämoglobin gegenüber zersetzenden Einflüssen beruhen.

a) Zu Kohlenoxydblut setzt man $^1/_2$ Vol. Natronlauge von 1,34 spec. Gew., ebenso zu genuinem Blut. Das genuine Blut wird schwarzbraun, das Kohlenoxydblut behält seine kirschrothe Farbe (Hoppe-Seyler'sche Probe). Sehr zweckmässig ist neben dieser Reaction auch die vorgängige Verdünnung des Blutes. Man verdünnt das Blut mit Wasser auf das 20fache Volumen, setzt dann zu der

Lösung (im Reagensglas) das gleiche Vol. Natronlauge von 1,34 spec. Gew. Handelt es sich um Kohlenoxydblut, so wird die Mischung in wenigen Augenblicken zuerst weisslich trüb, dann lebhaft hellroth; beim Stehen der Probe scheiden sich hellrothe Flocken ab, die sich allmälig zusammenballen und eine schwach rosa gefärbte Flüssigkeit zwischen sich lassen, endlich sich in der Regel an der Oberfläche sammeln. Die aus genuinem Blut hergestellte Lösung zeigt bei Zusatz des gleichen Volumens derselben Natronlauge schmutzig-bräunliche Verfärbung. — Bei längerem Stehen werden die Unterschiede allmälig undeutlich.

b) Zu 50 ccm Wasser setzt man 20 bis 25 Tropfen Kohlenoxydblut. Von dieser Lösung werden 2 Vol. im Reagensglas mit 1 Vol. frisch hergestelltem gesättigten Schwefelwasserstoffwasser versetzt und einmal umgeschüttelt. Ebenso verfährt man mit genuinem Blut (ist dasselbe schon venös, so muss es vorher mit Luft geschüttelt werden). Die Kohlenoxydblutmischung behält ihre rothe Farbe unverändert. Die Mischung mit genuinem Blut wird grün unter Bildung von Schwefelmethämoglobin.

c) 10 ccm Kohlenoxydblut, 15 ccm 20procentige Ferrocyankaliumlösung und 2 ccm Essigsäure werden gemischt und stehen gelassen. Gegenprobe mit genuinem Blut.

d) Kohlenoxydblut wird mit dem 4fachen Vol. Wasser gemischt. Zu einer abgemessenen Quantität der Mischung setzt man das 3fache Volumen einer 1procent. wässerigen Tanninlösung. Gegenprobe mit genuinem Blut.

Die Proben c) und d) werden besonders deutlich, wenn man die Mischungen in Reagensgläsern stehen lässt. Sie zeigen Kohlenoxydblut noch in beträchtlicher Verdünnung mit genuinem Blut an, mindestens in dem Verhältniss 1 : 6, auch wohl 1 : 10. Sie sind daher zum

Nachweis kleiner Mengen von Kohlenoxyd im Blut besonders geeignet.

VIII. Alkalische Hämatinlösung.

Beim Erhitzen, bei Einwirkung von Alkalien und Säuren spaltet sich das Hämoglobin in coagulirendes Eiweiss, Farbstoff und Spuren von flüchtigen fetten Säuren. Der Farbstoff ist verschieden, je nachdem reducirtes Hämoglobin unter Abschluss von Sauerstoff oder Oxyhämoglobin unter Zutritt von Sauerstoff (Luft) der Spaltung unterliegt. Im ersteren Falle bildet sich reducirtes Hämatin = Hämochromogen Hoppe-Seyler's, im letzteren Falle nur Hämatin oder dieses neben Hämochromogen. Diese Spaltung tritt natürlich nicht nur in Hämoglobinlösung ein, sondern auch im Blut selbst.

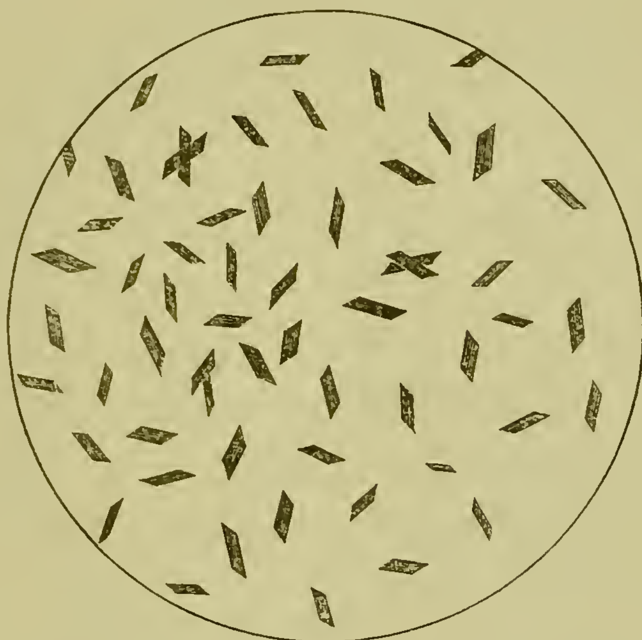
Zur Demonstration des Hämatins versetzt man 8 bis 10 ccm verdünntes Blut (1 : 5) im Reagensglas mit etwa 1 ccm Natronlauge und erhitzt: die anfangs fast kirschrothe Lösung wird braungrün. Bei der spectoskopischen Untersuchung zeigt sich das Spectrum ganz absorbirt bis auf einen Theil des Roths. Das Spectrum bei weiterer Verdünnung ist wenig characteristisch; bei passender Concentration ein breiter, schlecht begrenzter Absorptionsstreifen in Orange zwischen C und D.

Bei Zusatz von 1—2 Tropfen Schwefelammonium verschwindet dieser Absorptionsstreifen und es treten die beiden, durch gute Begrenzung und intensive Absorption ausgezeichneten Streifen des reducirten Hämatins oder Hämochromogens (No. 5 der Spectraltafel) auf. Dieselben haben annähernd dieselbe Lage, wie die des Oxyhämoglobins, liegen jedoch mehr nach Violet. Der nach dem Roth hin liegende Streifen ist schmaler und besser begrenzt, der nach dem Violet liegende ist breiter, weniger intensiv und nicht so gut begrenzt.

IX. Salzsaures Hämatin-Hämin.

Das Hämatin bildet mit Salzsäure eine gut krystallisirende Verbindung. Kleine Quantitäten desselben erhält man am einfachsten auf folgendem Wege: 75 ccm Eisessig werden im Kolben auf dem Wasserbad erhitzt, dann ganz allmälig 25 ccm Blut unter fortdauerndem Schütteln eingetragen, noch ca. $^1/_2$ Stunde erhitzt, dann in ein

Fig. 4.



Salzsaures Hämatin. Häminkrystalle.

Becherglas gegossen und 24 Stunden stehen gelassen. Am Boden des Glases finden sich die Häminkrystalle als intensiv schwarzblaue, aus glitzernden Kryställchen bestehende Schicht abgeschieden (mikroskopische Untersuchung). Die darüber stehende Flüssigkeit wird abgehebert, dann einmal mit Eisessig, dann mit Essigsäure und Wasser gewaschen. Aus dem Hämin erhält man das Hämatin durch Auflösen in verdünnter Natronlauge, Fällung mit verdünnter Salzsäure, Filtriren, Auswaschen. Da die Quantität des so erhaltenen Hämatins nur gering ist und dasselbe am Filter festhaftet, so thut man gut, es durch Aufgiessen von Ammoniak auf das Filter zu lösen und die Lösung auf dem Wasserbad einzudampfen. Das Hämatin hinterlässt beim Glühen roth gefärbtes Eisenoxyd (12,6 pCt.).

X. Häminprobe.

Die Bildung von salzsaurem Hämatin ist ein ausgezeichnetes Erkennungsmittel für Blutflecke. Etwas an der Luft eingetrocknetes, nicht erhitztes Blut wird in einer kleinen Reibschale mit einer Spur Kochsalz verrieben, dann in einem trockenen Reagensglas mit Eisessig gekocht, die erhaltene Lösung in einem Uhrglas auf einem nicht ganz kochenden Wasserbad eingetrocknet. Die Probe lässt sich auch auf dem Objectträger ausführen. Man zerdrückt etwas eingetrocknetes Blut mit dem Messer, reibt etwas Kochsalz unter, bedeckt mit einem Deckglas, lässt unter dieses etwas Eisessig fliessen, erhitzt über einer ganz kleinen leuchtenden Flamme, höchstens bis zum einmaligen Aufkochen, lässt eventuell noch etwas Eisessig vom Rande her zufliessen, untersucht das Präparat nach dem Erkalten mikroskopisch; falls sich keine Häminkrystalle finden, wiederholt man die Untersuchung nach längerem Liegenlassen. Zweckmässig kann man auch einen Tropfen Blut auf Leinwand eintrocknen lassen, dann das ausgeschnittene Stückchen Leinwand mit Eisessig kochen u. s. w.

XI. Hämatoporphyrin.

Hämatoporphyrin, nach Nencki und Sieber $C_{16}H_{18}N_2O_3$, bildet sich aus dem Hämatin durch Abspaltung von Eisen, z. B. durch concentrirte Schwefelsäure. 8 bis 10 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt man tropfenweise unter Umschütteln mit 5 Tropfen Blut. Die erhaltene, völlig klare, rothviolette Lösung zeigt bei der spectroskopischen Untersuchung zwei sehr schöne und characteristische Absorptionsstreifen (No. 6 der Spectraltafel), welche einige Aehnlichkeit mit denen des Oxyhämoglobins haben, jedoch mehr nach dem rothen Theil des Spectrums zu liegen: einen schmalen im Orange und einen breiten in Gelb und Grün gelegenen. Der breite Streifen ist dadurch besonders characterisirt, dass er aus zwei Theilen

besteht, einem wenig intensiven, dem schmalen Streifen zugekehrten Theil und einem tiefschwarzen an der anderen Seite; häufig zeigt der wenig intensive Theil des breiten Streifens einen Rand (nach Roth hin), der sich durch stärkere Absorption auszeichnet, so dass man dann auch von drei Absorptionsstreifen im Spectrum sprechen kann.

XII. Coagulation des Blutes durch Erhitzen.

Verdünntes Blut zum Sieden erhitzt, filtrirt



Für jede Untersuchung des Blutes auf irgendwelche in ihm gelöste Substanzen ist die Ausfällung der Eiweisskörper eine nicht zu umgehende vorbereitende Operation. Dieselbe wird bewirkt entweder durch Eingiessen des Blutes in das 4fache Vol. Alkohol absolut. oder durch Erhitzen zum Sieden. —

Man erhitzt ein Gemisch von 30 bis 50 ccm Blut mit dem 6fachen bis 8fachen Volumen Wasser auf freiem Feuer unter starkem Umrühren zum wallenden Sieden und sorgt durch äusserst vorsichtigen Zusatz verdünnter Essigsäure oder Schwefelsäure dafür, dass die Reaction neutral oder minimal sauer ist, filtrirt. Das Filtrat muss klar und wasserhell sein, doch gelingt dieses vollkommen nur bei frischem Blut. Das Filtrat wird auf ein kleines Volumen eingedampft, dann in zwei Hälften getheilt, der eine Theil dient zur Anstellung der Trommer'schen Probe mit etwas frisch gemischter Fehling'scher Lösung, der andere wird auf dem Wasserbad weiter eingedampft, ein Tropfen auf dem Objectträger der Verdunstung überlassen, mikroskopisch untersucht: Kochsalzkrystalle. Der Rest zur Trockne gedampft und geglüht: Salze,

namentlich Chlornatrium. Nachweis der Chloride mit Silberlösung, der Phosphate mit molybdänsaurem Ammon.

Das erhaltene braungefärbte Coagulum wird ausgewaschen, gut abgepresst, in der Reibschale mit 100 ccm Alkohol absolut. verrieben, dann 3—5 ccm concentrirte Schwefelsäure allmälig zugetropft, weiter zerrieben, dann die Mischung in einen Kolben gebracht, auf dem Wasserbad erhitzt. Man erhält eine braungefärbte Lösung und einen mehr oder weniger vollständig entfärbten Rückstand von coagulirtem Albumin. Man filtrirt und untersucht die Lösung spectroskopisch (No. 4 der Spectraltafel). Besonders characteristisch ist der Streifen im Roth, dicht an der Linie C. Ein Theil der Lösung wird mit Natronlauge neutralisirt, einige Tropfen Schwefelammonium hinzugesetzt: reducirtes Hämatin, spectroskopisch festzustellen. Den grösseren Theil erhitzt man nach Zusatz von Zinnfolie (Stanniol) und etwas Salzsäure im Kolben auf dem Wasserbad. Die Lösung nimmt gelbrothe Farbe an, die spectroskopische Untersuchung ergiebt einen starken, jedoch meistens ziemlich schlecht begrenzten Streifen zwischen Grün und Blau, welcher dem Streifen des Urobilins ähnlich ist, mitunter jedoch auch nur eine diffuse Verdunklung in der angegebenen Region des Spectrums.

b) Blutfibrin.

I. Verhalten zu Verdauungssalzsäure.

Man übergiesst einige Flocken Fibrin mit Verdauungssalzsäure (1 ccm officinelle Salzsäure auf 100 Wasser). Das Fibrin quillt allmälig, löst sich bei längerer Digestion bei 40° unter Bildung von Acidalbumin. Dasselbe scheidet sich beim Neutralisiren der Lösung mit Natriumcarbonat aus.

II. Verhalten zu Wasserstoffsuperoxyd.

Einige Flocken übergiesst man mit Wasserstoffsuperoxyd: Sauerstoffentwicklung. Gegenprobe mit

gekochtem Fibrin: keine Sauerstoffentwicklung. Die Einwirkung des Fibrins auf Wasserstoffsuperoxyd hängt vermuthlich von dem Gehalt des Fibrins an Leukocyten ab.

III. Verhalten zu Salzen.

In einer Lösung von Kalisalpeter quillt das Fibrin auf und löst sich allmälig mehr oder weniger vollständig.

c) Blutserum.

Das Blutserum, sowie die serösen Flüssigkeiten enthalten einen in Wasser löslichen Eiweisskörper, das Serumalbumin, und einen in Wasser unlöslichen, durch den Salzgehalt und die alkalische Reaction des Serums in Lösung gehaltenen, das Globulin.

I. Ausfällung der Eiweisskörper durch Salze.

20 ccm Blutserum verreibt man in der Reibschale mit einem Ueberschuss von Ammoniumsulfat (ca. 15 g) längere Zeit bezw. wiederholt, sodass die Flüssigkeit mit Sicherheit mit Ammoniumsulfat gesättigt ist: hierdurch wird sämmtliches Eiweiss ausgefällt. Man filtrirt durch ein nicht angefeuchtetes Filter. Das Filtrat ist vollkommen eiweissfrei: zum Sieden erhitzt und mit Essigsäure versetzt bleibt es klar.

II. Trennung von Serumalbumin und -Globulin.

50—100 ccm Blutserum (oder seröses Transsudat) versetzt man mit dem gleichen Volumen einer gesättigten Lösung von Ammonsulfat, filtrirt, wäscht mit halbgesättigter Ammonsulfatlösung nach. Im Filtrat befindet sich das Serumalbumin (Erhitzen zum Sieden), der Niederschlag besteht aus -Globulin. Er löst sich, wenn man ihn in Wasser bringt, vermöge des ihm anhaftenden Ammonsulfats: die Lösung zeigt Coagulation beim Erhitzen. — Zur Reindarstellung des Serumalbumins und -Globulins ist

dieses Verfahren nicht geeignet, da sich die anhängenden Salze nur durch Dialyse abtrennen lassen, Ammoniumsulfat aber sehr schwer vollständig durch Dialyse zu entfernen ist. Man muss für diesen Zweck das Blut mit gepulvertem Magnesiumsulfat in Substanz sättigen und den Niederschlag mit gesättigter Magnesiumsulfatlösung auswaschen.

Beide Methoden werden in der Regel als gleichwerthig angesehen, sie sind es indessen nicht ganz: die Quantität des bei Anwendung von Ammonsulfatlösung erhaltenen Niederschlages ist grösser, wie die Quantität des durch Magnesiumsulfat in Substanz hervorgebrachten Niederschlages. — Auch der durch Magnesiumsulfat erhaltene Niederschlag löst sich in Wasser vermöge des ihm anhaftenden Magnesiumsulfat. Unterwirft man die Lösung der Dialyse, so scheidet sich Globulin unlöslich aus. Dasselbe wird mit Wasser gewaschen.

In Wasser suspendirt löst es sich bei Zusatz einer Spur verdünnter Natronlauge, scheidet sich bei genauem Neutralisiren mit verdünnter Salzsäure wieder aus. War die Quantität des angewendeten Natron im Verhältniss zum Globulin zu gross, so scheidet es sich beim Neutralisiren nicht wieder aus, weil es durch das entstehende Chlornatrium in Lösung gehalten wird.

III. Gemeinsame Reactionen des Serumalbumin und Serumglobulin (Eiweissreactionen).

Zu allen Reactionen dient ein auf $^1/_5$ verdünntes Blutserum[1]) (20 ccm Blutserum auf 100 ccm aufgefüllt).

1. Eine Probe zum Sieden erhitzt verändert sich nur wenig, sie wird etwas opak und bei auffallendem Licht weisslich, bleibt jedoch bei durchfallendem Licht

1) Eventuell auch entsprechend verdünntes pathologisches Transsudat (Ascitesflüssigkeit).

durchsichtig und namentlich tritt flockige Gerinnung nicht ein, diese erfolgt jedoch sofort, sobald man die Flüssigkeit durch ganz vorsichtigen Zusatz verdünnter Essigsäure neutralisirt; ein geringer Ueberschuss von Essigsäure löst den Niederschlag wieder auf. Die Lösung wird beim Erwärmen ganz klar, auf Zusatz einiger Tropfen concentrirter Kochsalzlösung fällt Eiweiss flockig aus.

2. Eine Probe versetzt man im Reagensglas mit etwa dem halben Volumen concentrirter Kochsalzlösung und theilt sie in 2 annähernd gleiche Theile. Die eine Hälfte erhitzt man für sich zum Sieden: es tritt flockige Gerinnung ein, die andere Hälfte versetzt man mit Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction: sie trübt sich etwas schon in der Kälte, giebt beim Erhitzen flockige Ausscheidung. Je grösser der Salzgehalt der Eiweisslösung, desto mehr ist der Eintritt der Gerinnung beim Erhitzen unabhängig von der Reaction der Flüssigkeit; je geringer der Salzgehalt, desto mehr muss sich die Reaction der neutralen resp. ganz schwach sauren nähern, damit beim Erhitzen Gerinnung eintritt.

3. Eine Probe versetzt man mit Salpetersäure: es entsteht ein anfangs beim Umschütteln verschwindender, dann bei vermehrtem Salpetersäurezusatz bleibender Niederschlag, der sich beim Erhitzen nicht löst, jedoch gelb färbt unter Bildung von Xanthoprotein.

4. Versetzt man eine Probe mit Eisessig und erhitzt, so bildet sich Acidalbumin (Acidalbuminat), kühlt man dann ab, so giebt die Lösung beim Zusatz von Natronlauge, und zwar schon in einem Zeitpunkt, in welchem die Reaction noch sauer ist, einen Niederschlag von Albuminat, der in einem Ueberschuss von Natronlauge wieder löslich ist unter Bildung von Alkali-Albuminat.

5. Eine Probe mit $\frac{1}{2}$ Volumen Natronlauge erhitzt: es bildet sich Alkalialbuminat, dann abgekühlt; neutralisirt man jetzt mit verdünnter Schwefelsäure oder

Essigsäure, so scheidet sich gleichfalls Albuminat aus, das im Ueberschuss beim Erhitzen theilweise löslich ist.

6. Versetzt man eine Probe mit Kupfersulfatlösung, so entsteht ein bläulich-weisser Niederschlag von Kupferalbuminat (die Salze der anderen schweren Metalle geben gleichfalls in der Regel Niederschläge), das sich bei Zusatz von Natronlauge zu einer tiefblauen Flüssigkeit löst.

7. Zusatz von Quecksilberchlorid: dicker, weisser Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich, dagegen löslich in concentrirter Kochsalzlösung.

8. Versetzt man eine Probe mit einigen Tropfen Salpetersäure bis zur bleibenden Fällung, dann mit dem gleichen Volumen Alkohol absolut., so löst sich der Niederschlag grösstentheils wieder auf (Unterschied von Eieralbumin).

9. Setzt man zu einer Probe starke Salpetersäure von 1,48 spec. Gew., so löst sich der anfangs entstehende Niederschlag wieder auf zu einer klaren, hellgelben Flüssigkeit, sobald das Volumen der Salpetersäure die Hälfte des Volumens der Eiweisslösung beträgt (Unterschied von Eieralbumin).

10. Beim Durchschütteln einer Probe mit dem gleichen Volumen Aether tritt keine oder nur sehr unbedeutende Gerinnung ein (Unterschied von Eieralbumin).

11. Erhitzt man eine Probe nach dem Zusatz des halben Volumens Natronlauge von 1,34 spec. Gew. und einigen (3) Tropfen Lösung von neutralem Bleiacetat, so bräunt resp. schwärzt sie sich (Unterschied von Eieralbumin, bei dem die Schwärzung weit stärker ist), säuert man die Probe jetzt mit Salzsäure an, so erhält man bald eine gleichmässig getrübte graugelbe Flüssigkeit (Unterschied von Eieralbumin). Die Reaction beruht auf der Abspaltung von Schwefel und Bildung von Schwefelblei.

Weiterhin verdünnt man die angewendete Eiweisslösung auf $^1/_{10}$ (10 ccm auf 100 aufgefüllt).

Reactionen der Lösung mit sehr geringem Eiweissgehalt.

1. Erhitzen zum Sieden: keine Veränderung. Dann Zusatz von Salpetersäure und nochmaliges Erhitzen: Ausscheidung von coagulirtem Albumin.

2. Zusatz von Essigsäure und Ferrocyankalium: Trübung, dann flockiger Niederschlag.

3. Ansäuern mit Salzsäure, dann Phosphorwolframsäure: reichlicher gelatinöser Niederschlag.

4. Ebenso Fällung mit Tanninlösung und

5. mit Quecksilberchlorid (löslich in Chlornatriumlösung).

6. Zusatz von etwas Millon'schem Reagens, Erhitzen zum Sieden: Coagulum, das sich allmälig röthlich bis ziegelroth färbt. Die Reaction hängt von der Tyrosingruppe im Eiweiss ab und kommt in gleicher Weise allen Benzolderivaten zu, welche ein OH an Stelle eines H im Benzolkern enthalten.

Die Reactionen des coagulirten Albumins siehe im Kapitel „Milch", S. 93.

Quantitative Bestimmungen.[1])

1. Zur Bestimmung des Trockenrückstandes, sowie des Aschengehaltes, welche stets vereinigt werden, reichen 10 ccm Blut aus.

2. Zur Bestimmung des Gesammt-N-Gehaltes nach Kjeldahl (ohne vorherige Trocknung) genügen 5 bis 10 ccm (siehe das Kapitel „Harn").

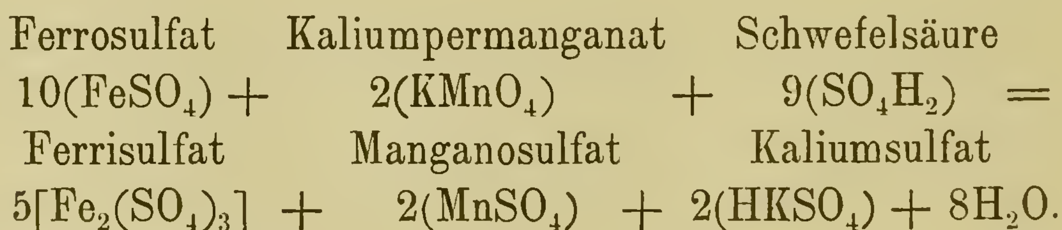
3. Die Bestimmung des Hämoglobingehaltes geschieht colorimetrisch nach Hoppe-Seyler durch Vergleichung mit einer Lösung von bekanntem Gehalt oder

1) Je nachdem man die Angabe auf 1 Kilo Blut bezieht oder auf 1 l muss man die einzelnen Portionen abwägen oder abmessen. Im letzteren Fall sind die Pipetten mit Wasser nachzuspülen, da sonst zu viel Blut hängen bleiben würde; allerdings bedingt das Nachspülen wieder einen kleinen Fehler nach der anderen Richtung.

mittelst des Fleischl'schen Hämometer oder in Ermangelung der betreffenden Apparate auch durch Bestimmung des Eisengehaltes in der Asche.

Bestimmung des Eisengehaltes im Blut.

Zwischen 20 und 30 g (oder ccm) Blut werden in einer Platinschale oder Porzellanschale auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft und vorsichtig verkohlt, bis sich keine Dämpfe mehr entwickeln. Die Kohle wird mit verdünnter eisenfreier Salzsäure erwärmt, durch ein eisenfreies Filter filtrirt, mit Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt. Das Filter mit der Kohle wird getrocknet, ebenso die Schale, dann das Filter in die Schale gebracht und bis zur vollständigen Verbrennung der Kohle verascht. Man giesst nun die salzsaure Lösung in die Schale, setzt etwa 20 Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzu, dampft völlig im Wasserbad ein, erhitzt und glüht. Den Glührückstand übergiesst man mit einem Gemisch von 3 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser, erwärmt bis zur Lösung und verdünnt bis auf 50—100 ccm. Zur Bestimmung des Eisens in dieser Lösung wählt man zweckmässig die Reaction des Kaliumpermanganat auf eine, freie Schwefelsäure enthaltende, Ferrosulfatlösung. Dieselbe verläuft nach der Gleichung:



$$\underset{\text{Ferrosulfat}}{10(FeSO_4)} + \underset{\text{Kaliumpermanganat}}{2(KMnO_4)} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{9(SO_4H_2)} =$$

$$\underset{\text{Ferrisulfat}}{5[Fe_2(SO_4)_3]} + \underset{\text{Manganosulfat}}{2(MnSO_4)} + \underset{\text{Kaliumsulfat}}{2(HKSO_4)} + 8H_2O.$$

In der erhaltenen Lösung ist aber das Eisen als Oxyd vorhanden. Will man dasselbe durch Titriren mit Kaliumpermanganat bestimmen, so muss man es vorher in Oxydul überführen. Dieses geschieht am einfachsten durch etwas **metallisches Zink** (abgewogene Quantität) unter Einleiten von Kohlensäure, bis die Flüssigkeit völlig farb-

los geworden ist und das Zink sich ganz gelöst hat (ev. muss man noch etwas verdünnte Schwefelsäure hinzusetzen). Man lässt den Kolben im Kohlensäurestrom völlig erkalten und titrirt mit einer Lösung von Kaliumpermanganat deren Wirkungswerth genau bekannt ist. Zur Herstellung dieser Lösung wägt man 0,34 g reines Kaliumpermanganat genau ab, löst in Wasser und verdünnt zum Vol. von 1 Liter.

Die Prüfung der Lösung geschieht entweder durch Oxalsäure oder durch Eisenammonsulfat.

Titerstellung mit Oxalsäure.

Man wägt 0,63 g vollkommen reiner nicht verwitterter Oxalsäure genau ab, löst in Wasser, verdünnt auf 1 l.

25 ccm dieser Lösung versetzt man mit einigen ccm verdünnter Schwefelsäure, erhitzt im Kolben auf dem Drahtnetz zum Sieden und lässt die Permanganatlösung aus der Burette einfliessen, bis dieselbe beim Umschütteln nicht mehr ganz verschwindet. Die erste bleibende schwache röthliche Färbung bezeichnet den Endpunkt der Reaction; man erkennt dieselbe am besten, wenn man den Kolben auf ein Blatt weisses Papier stellt. Verbraucht man hierzu genau 25 ccm, so ist der Titer richtig und jeder ccm der Permanganatlösung entspricht 0,56 mg Eisen. Findet eine so genaue Uebereinstimmung nicht statt, so thut man gut, den Titer nicht zu ändern, sondern die Abweichung in Rechnung zu ziehen. Hat man z. B. statt 25 ccm 25,6 ccm gebraucht, so ist die Lösung zu dünn und 1 ccm entspricht nicht 0,56 mg Eisen, sondern $\frac{0,56 . 25}{25,6} = 0,547$ mg.

Titerstellung durch Ferroammoniumsulfat.

Man wägt 3,92 reines und trockenes Ferroammoniumsulfat (schwefelsaures Eisenoxydulammoniak) $FeSO_4$, $(NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$ (die Krystalle dürfen nirgends gelb-

lich aussehen) genau ab, löst in vorher ausgekochtem Wasser und verdünnt die Lösung mit ausgekochtem und erkaltetem Wasser auf 1 l. Die Titrirung erfolgt wie bei der Oxalsäure, jedoch bei Zimmertemperatur.

Titrirung der aus dem Blut erhaltenen Lösung.

Die Titrirung erfolgt mit der Kaliumpermanganatlösung genau in der bei der Titerstellung durch Eisenammoniumsulfat angegebenen Weise. Da jedoch das Zink Spuren von Eisen enthält, so macht man einen Gegenversuch mit Zink allein. Dieses Vorgehen trägt gleichzeitig der etwaigen reducirenden Wirkung des im Zink etwa vorhandenen Kohlenstoffs Rechnung[1]). Der Gehalt des Oxyhämoglobin an Eisen (metallischem) beträgt 0,42 pCt. Man erhält also das Hämoglobin aus dem gefundenen Eisen durch Multiplication mit $\frac{100}{0,42} =$ 238 (abgerundet).

Vereinfachung der Herstellung der Asche.

Die oben angegebene Methode der Veraschung lässt sich nach einer gewissen Richtung hin vereinfachen, indem man die Kohle nicht mit Salzsäure auszieht, sondern mit Wasser. Man braucht dann den wässerigen Auszug nicht zu berücksichtigen, da in ihn kein Eisen übergeht und kann die zurückbleibende Asche direct mit Schwefelsäure von der angegebenen Concentration aufnehmen. Die Veraschung erfolgt etwas schwieriger.

Die Herstellung der Asche kann auch dadurch bequemer gemacht werden, dass man das Blut nicht direct eindampft und verkohlt, sondern es zuerst nach Kjeldahl behandelt. 20 ccm Blut, 20—30 ccm Schwefelsäure, etwas

1) Zur Vermeidung dieses Einflusses wird auch empfohlen, die erhaltene Lösung genau auf 100 zu verdünnen, absetzen zu lassen und dann mit der Pipette 50 ccm zur Bestimmung zu nehmen.

Quecksilberoxyd. Eventuell wird noch etwas heisse Schwefelsäure nachgegossen, bis die Lösung klar geworden ist. Dieselbe wird nach dem Erkalten in eine Platinschale übertragen, mit Wasser nachgespült, die überschüssige Schwefelsäure auf dem Sandbad abgeraucht, dann vollends verascht. Obwohl das Verfahren scheinbar vielleicht umständlicher ist, erweist es sich doch als bequemer. Die Methode der vorgängigen Erhitzung mit Schwefelsäure im Kjeldahl-Kolben lässt sich auch für die quantitative Bestimmung mancher anderen Aschenbestandtheile sowie für den Nachweis metallischer Gifte vortheilhaft verwenden.

Kapitel V: **Pathologische Transsudate, Ovarialcystenflüssigkeit.**

I. Untersuchung auf Eiweissgehalt.
II. Untersuchung auf durch Essigsäure fällbare, im Ueberschuss nicht lösliche Eiweisskörper.
III. Untersuchung auf Albumin und Globulin.
IV. Untersuchung auf Harnstoff.
V. Untersuchung auf Zucker.
VI. Untersuchung auf Paralbumin.

I. Untersuchung auf Eiweiss.

Vergl. hierüber das Kapitel „Blut“, S. 162. Man beachte, dass bei eiweissarmen Transsudaten von stark alkalischer Reaction jede Gerinnung beim Erhitzen ausbleiben kann. Der Zusatz von Essigsäure nach dem Erhitzen muss bei solchen mit grosser Vorsicht geschehen.

II. Durch Essigsäure fällbare Eiweisskörper.

Eine nicht zu kleine Quantität — etwa 100 ccm — der event. durch Filtriren geklärten Flüssigkeit versetzt man mit Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction; entsteht dadurch ein im Ueberschuss unlöslicher Niederschlag, so enthält die Flüssigkeit Mucin oder Nucleoalbumin. Man filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn aus, verreibt dann den feuchten Niederschlag in der Reibschale mit Wasser unter Zusatz von etwas Natriumcarbonatlösung; erfolgt die Lösung hierin nicht, so setzt man eine kleine Quantität Natronlauge hinzu. Man filtrirt, fällt wieder mit Essigsäure aus und wäscht den Niederschlag mit Wasser.

Zur Unterscheidung von Mucin und Nucleoalbu-

min dient 1. das Verhalten des Niederschlages beim Erhitzen mit Salzsäure. Mucin bildet eine Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirende Substanz, Nucleoalbumin nicht; 2. Nucleoalbumin ist phosphorhaltig, Mucin nicht. Der Nachweis des Phosphorgehaltes geschieht durch Schmelzen der Substanz mit Soda + Salpeter, wobei der Phosphor in phosphorsaures Alkali übergeht. Ein Gehalt der Schmelze an Phosphorsäure ist jedoch nur dann als beweisend für Phosphor anzusehen, wenn der Niederschlag frei ist von Phosphaten, namentlich Calciumphosphat und Magnesiumphosphat und von dem sehr verbreiteten phosphorhaltigen Lecithin.

Die Auflösung des Niederschlages in Alkalilösung und Wiederausfällung durch Säuren hat den Zweck, die Phosphate zu entfernen.

ad 1. Man schüttelt die Hälfte des feuchten Niederschlages mit einem Gemisch von 3 Vol. Wasser und 1 Vol. Salzsäure (etwa 25 ccm oder etwas mehr) und erhitzt im Kölbchen auf dem Drahtnetz zum Sieden oder auch einen Theil der Mischung im Reagensglas. Man erhält etwa 10 Minuten in gelindem Sieden, lässt abkühlen, alkalisirt eine Probe ohne zu filtriren mit Natronlauge, setzt dann, nicht zu viel, Kupfersulfatlösung hinzu, schüttelt gut durch und erhitzt zum Sieden, kühlt die Probe durch Einsetzen des Reagensglases in Wasser ab: bei Gegenwart von Mucin findet sich rothes Kupferoxydul ausgeschieden.

ad 2. Die zweite Hälfte verreibt man in der Reibschale mit Alkohol absolutus, bringt die Mischung in einen Kolben und erhitzt auf dem Wasserbad zum Sieden, filtrirt, wäscht mit etwas Alkohol nach. Den alkoholfeuchten Niederschlag presst man ab, bringt ihn in einen trockenen Kolben, übergiesst ihn mit Aether — oder besser: man verreibt in der Reibschale mit Aether und bringt die Mischung dann in den Kolben — schüttelt kräftig durch und lässt unter zeitweise gelinder Erwärmung auf dem Wasserbad längere Zeit stehen, filtrirt dann

dann und wäscht mit Aether nach. Den durch Verdunstenlassen des Aethers getrockneten Niederschlag verreibt man mit dem 30fachen Gewicht einer Mischung von Kaliumnitrat (3 Th.) und Natriumcarbonat (1 Th.) und schmilzt die Mischung (vergl. den Nachweis von Phosphor im Casein in dem Kapitel „Milch", S. 98).

Die Gegenwart von Phosphorsäure in der Schmelze beweist, dass es sich um Nucleoalbumin handelt. Zweckmässig alkalisirt man einen Theil der salpetersauren Lösung der Schmelze mit Ammoniak: es darf keine Trübung durch Calciumphosphat und keine krystallinische Ausscheidung von Ammoniummagnesiumphosphat eintreten. Da die völlige Entfernung des Calciumphosphats aber nur schwierig gelingt, so ist auf eine spurweise eintretende Phosphorsäure-Reaction in der Schmelze kein Werth zu legen. Dieselbe kann ausser von Calciumphosphat auch von Spuren noch anhängenden Lecithins herrühren. Will man in dieser Beziehung ganz sicher gehen, so empfiehlt es sich, das zur Schmelzung bestimmte Präparat vor der Schmelzung noch einmal mit heissem Alkohol absolutus zu behandeln, den Alkoholauszug einzudampfen und den Rückstand mit Soda + Salpeter zu schmelzen. In der Schmelze darf keine Phosphorsäure enthalten sein.

III. Untersuchung auf Serumalbumin und Globulin geschieht nach den beim Blutserum angegebenen Methoden.

IV. Untersuchung auf Harnstoff.

100 ccm der Flüssigkeit werden mit Essigsäure genau neutralisirt, dann in 400 ccm 95 proc. oder absoluten Alkohol eingegossen, gut durchgeschüttelt resp. -gerührt und nach mehrstündigem bis 24 stündigem Stehen abfiltrirt, das Coagulum nachgewaschen, der Auszug bei gelinder Wärme verdampft, der Rückstand mit Alkohol absolut. aufgenommen, filtrirt und verdunstet, der Rückstand nochmals mit Alkohol absolut. übergossen. Löst

sich derselbe jetzt klar darin auf, so wird die alkoholische Lösung direct wieder eingedampft, im anderen Falle wird die Behandlung mit Alkohol absol. wiederholt. Der durch Verdunsten erhaltene Rückstand wird nach gutem Abkühlen mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt und 24 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Meistens tritt beim Zusatz von Salpetersäure zunächst nur eine durch Fettsäuren verursachte Trübung auf, welche von den wohl nie ganz fehlenden Seifen herrührt; allmälig scheidet sich salpetersaurer Harnstoff krystallinisch aus.

Will man diese Trübung, welche den salpetersauren Harnstoff verunreinigt, vermeiden, so schaltet man zweckmässig eine Behandlung mit bas. Bleiacetat ein. Die beim Verdunsten des ersten alkoholischen Auszuges erhaltene, meistens ziemlich trübe Flüssigkeit wird tropfenweise mit bas. Bleiacetat versetzt, so lange der Niederschlag noch merklich an Menge zunimmt, alsdann vorsichtig mit wenig Ammoniumcarbonatlösung. Die Flüssigkeit setzt sich jetzt ganz klar über dem flockigen Niederschlag ab; man filtrirt, leitet einen starken Strom von Schwefelwasserstoff ein, filtrirt wieder, nachdem sich das Schwefelblei gut abgesetzt hat, verdunstet das Filtrat und nimmt nochmals mit einer kleinen Quantität Alkohol absolut. auf u. s. w.

Den ausgeschiedenen salpetersauren Harnstoff prüft man durch mikroskopische Untersuchung (vergl. die Abbildung im Kapitel „Harn"), dann nach dem Absaugenlassen auf Filtrirpapier oder Thonplatte auf sein Verhalten beim Erhitzen auf einem Platinblech oder -deckel: stürmische Zersetzung resp. Verpuffung. Falls die Quantität des salpetersauren Harnstoffs hierzu ausreicht, führt man den Rest in Harnstoff über (siehe das Kapitel „Harn") und prüft denselben durch Reactionen.

Der Harnstoffgehalt der pathologischen Transsudate und Exsudate ist sehr gering; findet man ihn irgend erheblich, so spricht dieses im gegebenen Fall für einen Zusammenhang der Flüssigkeit mit den Nieren.

V. Untersuchung auf Zucker.

Man verfährt zunächst ebenso wie zur Untersuchung auf Harnstoff oder man coagulirt 50—100 ccm unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure ev. auch von Wasser aus, filtrirt und dampft ein. Mit der erhaltenen, etwa 15 ccm betragenden, eventuell nochmals filtrirten Lösung stellt man die α-Naphthol-Probe, die Trommer'sche Probe und ev. die Gährungsprobe an (vergl. hierüber das Kapitel „Harn", Abschnitt: Nachweis von Zucker). Zum positiven Ausfall der Gährungsprobe sind meistens mehr als 100 ccm Flüssigkeit erforderlich.

VI. Nachweis von Pseudomucin (Paralbumin) in Ovarialcysten-Flüssigkeit.

1. Eine kleine Quantität — ca. 25 ccm — der Flüssigkeit versetzt man mit einigen Tropfen alkoholischer Rosolsäurelösung, erhitzt zum Sieden und lässt stark verdünnte Schwefelsäure (Zehntelnormalschwefelsäure) zutropfen, bis der Farbenumschlag nach Gelb hin anzeigt, dass die Flüssigkeit schwach saure Reaction angenommen hat. Man erhitzt nochmals zum Sieden und filtrirt: bei Gegenwart von Paralbumin ist das Filtrat trüb.

2. Man fällt eine gleiche Quantität der Cystenflüssigkeit mit dem 3fachen Volumen 95procentigem Alkohol, filtrirt, wäscht einige Male mit Alkohol nach, presst ab und schüttelt den Niederschlag mit einem Gemisch von 1 Vol. Salzsäure und 3 Vol. Wasser gut durch und verfährt weiter, wie oben beim Mucin angegeben ist. Bei Gegenwart von Pseudomucin erhält man eine Ausscheidung von rothem Kupferoxydul. Das Pseudomucin ist im Gegensatz zum Mucin nicht durch Essigsäure fällbar.

Kapitel VI: **Speichel und Speichelverdauung.**

I. Verhalten des Speichels zu Reagentien.
II. Nachweis von Mucin.
III. Nachweis von Rhodankalium.
IV. Nachweis von Ptyalin.
V. Isolirung der Producte der Speichelverdauung.

I. Verhalten des Speichels zu Reagentien[1]).

1. Bei Zusatz von Essigsäure: Trübung, welche sich in überschüssiger Essigsäure nicht löst (in Folge des Gehaltes an Mucin).

2. Zusatz von Salpetersäure: flockige Trübung, beim Erhitzen Gelbfärbung; bei Alkalisiren mit Natronlauge wird die Gelbfärbung intensiv, resp. sie geht in Orange über. Die Reaction beruht auf dem Gehalt an Mucin (und Eiweiss?).

3. Eine Probe Speichel wird mit dem gleichen Volumen Wasser und etwas Millon'schem Reagens durchgeschüttelt: weisslicher Niederschlag, der beim Kochen allmälig roth wird (Gehalt an Mucin).

4. Zusatz von Natronlauge und äusserst wenig Kupfersulfat: Violetfärbung in Folge des Gehaltes an Mucin.

II. Nachweis von Mucin.

20 ccm Speichel werden in 100 ccm Alkohol absolutus eingegossen, gut durchgerührt. Der ausgeschiedene weisse, flockige Niederschlag abfiltrirt, mit Alkohol, dann einmal mit Aether gewaschen, das Filter auf 24 Stunden in den Exsiccator gebracht.

1. Eine Probe der kreidig-weissen Substanz wird mit Wasser übergossen: sie quillt glasig auf, ohne sich zu

---

1) In kleinen Proben anzustellen.

lösen, bei Zusatz von einem Tropfen Natronlauge tritt allmälig Lösung ein. Die Lösung giebt mit Natronlauge und wenig Kupfersulfat Biuret-Reaction.

2. Der grössere Theil der erhaltenen Substanz wird einige Minuten im Reagensglas mit verdünnter Salzsäure (1 Th. Salzsäure, 2—3 Th. Wasser) gekocht, abgekühlt, dann mit Natronlauge alkalisirt und mit wenig Kupfersulfatlösung versetzt, gekocht: Ausscheidung von Kupferoxydul, die namentlich gut sichtbar wird, wenn man das Reagensglas in Wasser abkühlt. Der beim Kochen von Mucin mit Salzsäure abgespaltene, Kupferoxyd reducirende, Körper ist nicht Zucker.

III. Nachweis von Rhodankalium.

Eine Probe wird mit 1 Tropfen Salzsäure versetzt, dann mit wenigen Tropfen sehr verdünnter Eisenchloridlösung und durchgeschüttelt: Rothfärbung in Folge der Bildung von löslichem Eisenrhodanid $Fe(CN)_3$.

IV. Nachweis von Ptyalin.

1 g Amylum wird mit 100 ccm Wasser verkleistert (das nähere Verfahren siehe bei dem Kapitel „Pankreas“).

1. Nach dem Erkalten auf 40° setzt man zu etwa 10 ccm Amylumkleister ca. 1 ccm Speichel, schüttelt tüchtig durch. Die Mischung klärt sich nach wenigen Augenblicken und wird dünnflüssig. Einen Theil der erhaltenen Lösung versetzt man mit einem Tropfen Jodjodkaliumlösung: keine Blaufärbung, sondern entweder Rothfärbung (Gehalt an Erythrodextrin), oder einfache Gelbfärbung durch Jod. Mit der anderen Hälfte der Lösung stellt man die Trommer'sche Zuckerprobe an. — Zur Controlle wird derselbe Versuch mit gekochtem Speichel angestellt: die Flüssigkeit klärt sich nicht, das Amylum bleibt unverändert.

2. Man wiederholt den Versuch, digerirt jedoch eine Stunde bei 40°, schüttelt dann die erhaltene Lösung mit

etwas Hefe durch und füllt ein Gährungsröhrchen damit, lässt bei ca. 35° stehen: der bei der Speichelverdauung gebildete Zucker (Maltose) ist gährungsfähig.

Einfluss von Säuren auf die Fermentation.

a) 10 ccm Amylumkleister, 1 ccm Verdauungssalzsäure (10 ccm Salzsäure auf 1 l aufgefüllt = 0,28 pCt. HCl), gut durchgeschüttelt, 1 ccm Speichel hinzugesetzt, im Wasserbad bei 40° digerirt, die Wirkung des Speichelferments bleibt vollkommen aus.

b) Derselbe Versuch mit 1 ccm verdünnter Essigsäure von 0,5—1 pCt. Gehalt an wasserfreier Essigsäure (1—2 ccm Eisessig auf 200 ccm Wasser): die Wirkung ist nicht aufgehoben, jedoch merklich verzögert.

Die Anordnung derartiger Versuche ist zweckmässig folgende[1]):

Die Mischungen von Stärkekleister und Speichel und gegebenen Falls auch der Säure befinden sich in Reagensgläsern im Wasserbad, dessen Temperatur auf 40—42° gehalten ist. Jedes Reagensglas ist mit einer in der Mischung stehenden Pipette armirt. Von Zeit zu Zeit wird ein Tropfen der Mischung entnommen und mit verdünnter Jodjodkaliumlösung in Berührung gebracht. Zu dem Zweck bringt man vorher eine Anzahl Tropfen von Jodjodkaliumlösung in regelmässigen Intervallen (Reihen) auf eine Porzellanplatte. Verfährt man in dieser Art, so erfordert der Zusatz eines Tropfens der Mischung zur Jodlösung nur eine ganz minimale Zeit, sodass das Zeitintervall, welches zwischen dem Herausnehmen je eines Tropfens aus den 3 Mischungen verfliesst, bei einigermassen schnellem Vorgehen als irrelevant betrachtet werden kann.

Um einen besseren und klareren Ueberblick über das Fortschreiten des Processes zu gewinnen, wählt man zu jeder neuen Probenahme aus den Mischungen auch eine

---

1) Virchow's Arch., Bd. 120, S. 343.

neue Reihe von Jodtropfen auf der Platte. Diese Anordnung ermöglicht es sogar, Erythrodextrin, wenn es nicht in zu kleiner Quantität vorhanden ist, neben Amylum zu erkennen; in diesem Falle tritt nämlich neben der blauen Amylumfärbung die durch das Erythrodextrin bedingte Rothfärbung hervor, wenn der Tropfen einzutrocknen beginnt. In den später zu entnehmenden Proben ist auch die Zuckerreaction anzustellen: es genügt hierzu eine äusserst kleine Menge. Man kocht die Probe zunächst auf, damit nicht während der Anstellung der Jodproben die Saccharification in der entnommenen Probe weiter fortschreitet.

V. Isolirung der Producte der Speichelverdauung.

25 g Amylum werden unter fortdauerndem Rühren mit 1 l Wasser verkleistert, nach dem Abkühlen auf 40° (zur Bestimmung der Temperatur muss der dickwerdende Kleister sehr gut durchgerührt werden, da die Vertheilung der Temperatur in demselben sehr ungleich ist) mit 25 ccm Speichel (zweckmässig am Tage vorher gesammelt, die Wirksamkeit eines solchen Speichels scheint grösser zu sein) versetzt, gut durchgerührt. Der Kleister verflüssigt sich sehr bald; sobald dieses geschehen, giesst man die Lösung in einen Cylinder und digerirt 2½ bis 3 Stunden bei 40°. Nach dieser Zeit pflegt das Amylum nach Ausweis der Jodreaction verschwunden zu sein; eine absolut genaue Angabe über die erforderliche Zeit lässt sich nicht machen, da die Wirksamkeit des Speichels nicht immer ganz dieselbe ist. Ist das Amylum noch nicht ganz verschwunden, so muss die Digestion noch weiter fortgesetzt werden. Es ist nicht zweckmässig, die Digestion bis zu Ende in der ursprünglich benutzten Schale vorzunehmen, da sich eine Bildung fester Massen von Kleister am Rande kaum vermeiden lässt, diese aber der verdauenden Wirkung des Speichels lange widerstehen.

Dieses wiederum könnte zu einer falschen Beurtheilung des Ablaufes des Processes führen.

Nach der angegebenen Zeit erhitzt man die Lösung auf dem Wasserbad, filtrirt von einer kleinen Quantität celluloseartiger Substanz ab, welche aus dem Amylum stammt, dampft auf dem Wasserbad auf ca. 100 ccm ein, filtrirt nochmals und dampft bis zum Volumen von etwa 25 ccm ein. Den Syrup giesst man noch heiss in 100 ccm heissen, im Kolben auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzten 90 proc. Alkohol, erhitzt noch etwas, schüttelt gut durch und lässt bis zum nächsten Tage stehen. Der Niederschlag besteht aus Dextrin mit etwas beigemischter Maltose, die alkoholische Lösung enthält hauptsächlich Maltose mit wenig Dextrin nebst Spuren von Traubenzucker. Eine vollständige Trennung ist durch die einmalige Alkoholfällung nicht zu erreichen, erfordert auch ein grösseres Material.

Man giesst am nächsten Tage die Alkohollösung ab, spült die zähe am Kolben haftende Ausscheidung einmal mit Alkohol ab.

a) Den Rückstand im Kolben übergiesst man mit ca. 50 ccm Wasser, erhitzt zum Sieden (unter Schütteln damit die Ausscheidung nicht anbrennt oder zu hoch erhitzt wird) und kocht die Lösung, bis der Geruch nach Alkohol vollständig verschwünden ist. Man lässt erkalten, und füllt bis zum Volumen von 100 ccm auf, filtrirt durch ein nicht angefeuchtetes Filter.

Eine Probe der erhaltenen Lösung färbt sich bei geringem Jodzusatz blauviolet, bei grösserem Jodzusatz roth, mitunter bleibt die Jodfärbung auch aus, weil sich Achrodextrin gebildet hat. Die Lösung giebt starke Zuckerreactionen.

30 ccm der erhaltenen Lösung werden auf 150 ccm verdünnt. 100 ccm dieser Lösung werden mit 10 ccm Salzsäure versetzt: A, 50 ccm reservirt: B. Man bestimmt die

Polarisation dieser verdünnten Lösung B. Sie betrage z. B. 6,8 pCt. auf Traubenzucker bezogen.

Die Lösung A wird zum Sieden erhitzt, 20 Minuten in gelindem Sieden erhalten; man lässt erkalten, stellt das frühere Volumen wieder her und bestimmt auf's Neue die Drehung. (Neutralisation der Lösung kann entbehrt werden, wenn man bei der Bestimmung der Polarisation einigermassen schnell verfährt und die Beobachtungsröhre sofort reinigt; will man neutralisiren, so muss dieses natürlich geschehen, bevor man das Volumen von 100 ccm wieder hergestellt hat.) Die Drehung hat sehr erheblich abgenommen, sie beträgt beinahe nur noch ein Drittel der früheren Drehung, im angeführten Falle etwa 2,6 pCt. Die Abnahme der Drehung beruht darauf, dass das sehr stark rechtsdrehende Dextrin (und Maltose) beim Kochen mit Säuren in den weniger stark rechtsdrehenden Traubenzucker übergehen.

b) Die alkoholische Lösung liefert, im Wasserbad eingedampft, einen sehr süss schmeckenden, allmälig eintrocknenden Syrup, welcher aus Maltose mit wenig Dextrin und sehr geringen Quantitäten von Traubenzucker besteht. Die Maltose krystallisirt aus demselben nur schwierig aus. Leichter geschieht dieses, wenn man die Digestion des Amylumkleisters mit Speichel längere Zeit — 24 Stunden — fortdauern lässt. Beim Erhitzen mit Säuren geht die Maltose, ebenso wie das Dextrin, in Traubenzucker über. Dieser Uebergang lässt sich, wie beim Dextrin, durch die Abnahme der Polarisation feststellen. Zu diesem Zweck löse man 3 g des Rückstandes in heissem Wasser, lasse erkalten, fülle auf 150 ccm auf, bestimme die Polarisation der Lösung, behandele dann 100 ccm ebenso, wie es beim Dextrin angegeben ist, bestimme die Polarisation auf's Neue. Sie beträgt nach dem Kochen noch nicht halb so viel, wie vor dem Kochen.

Die Maltose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ bildet sich neben Dextrin bei der Einwirkung von Malz (gekeimter Gerste) auf Amylum vermöge eines in dem Malz enthaltenen Fer-

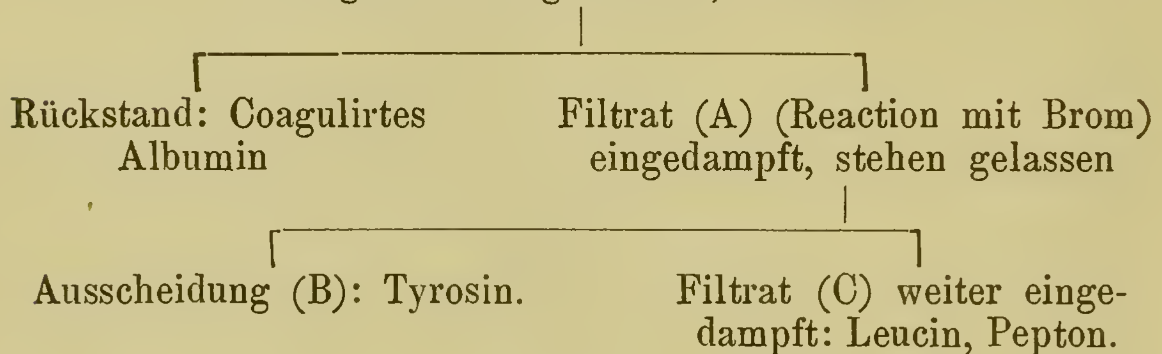
mentes (Diastase). Die Maltose krystallisirt in feinen Nadeln, ist stark rechtsdrehend (specifische Drehung 139,2°), reducirend, gährungsfähig; findet sich im Bier. Zur Feststellung der vollständigen Vergährbarkeit versetzt man ca. 50 ccm einer 2 procentigen Lösung mit Hefe, lässt 48 Stunden bei etwa 35° stehen, filtrirt und prüft das Filtrat mittelst der Trommer'schen Probe: es tritt keine Ausscheidung von Kupferoxydul ein.

Kapitel VII: **Fermentwirkungen des Pankreas.**

I. Trypsinverdauung.
II. Diastatische Wirkung.
III. Fettspaltung.

I. Trypsinverdauung.

250 g Fibrin mit 1 l alkalisirtem Chloroformwasser und 2—2,5 g Pankreaspulver 48 Std. digerirt, unter Zusatz von Essigsäure aufgekocht, filtrirt



Als Material benutzt man am besten frisches Fibrin. Steht solches nicht zur Verfügung, sondern nur gekochtes, in Chloroformwasser conservirtes, so ist es zweckmässig, dasselbe zur Quellung zu bringen. Dieses geschieht durch Erhitzen mit angesäuertem Wasser (4 ccm Salzsäure auf 1 l Leitungswasser) und gutes Auswaschen auf Leinwand. Die Quellung bleibt mitunter aus. Die Verdauung geht auch mit ungequollenem Fibrin, jedoch weniger gut. — Das Chloroformwasser wird erhalten durch Schütteln von 1 l Wasser mit 5 ccm Chloroform. Das Chloroform hat den Zweck, den Eintritt der Fäulniss zu verhindern; zu demselben Zweck kann man auch Thymol nehmen. Ohne antiseptische Mittel tritt die Fäulniss unausbleiblich in intensivster Weise ein. — Das Pankreaspulver wird nach Kühne hergestellt. Rinderpankreas[1]),

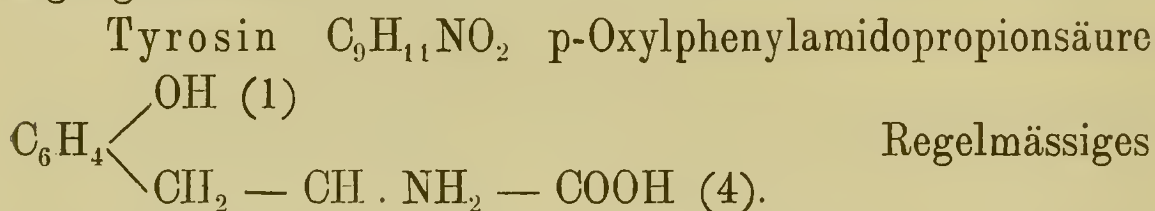
---

1) Oder Hundepankreas.

welches 24 Stunden gelegen hat, wird sorgfältig von allem sichtbaren Fett befreit, mit Alkohol absolut. zerrieben, nach kurzem Stehen filtrirt und abgepresst, mit Aether verrieben und wiederum filtrirt, abgepresst, durch Abdunstenlassen des Aethers an der Luft getrocknet; nochmals zerrieben und durch Drahtgaze gesiebt, nur das durchgehende Pulver wird verwendet. Statt das Pulver direct zu verwenden, kann man es auch vorher mit Chloroformwasser (2,5 g : 100 ccm) unter Zusatz einiger Tropfen Natriumcarbonatlösung einen Tag bei 40° digeriren und das Filtrat zu dem Versuch verwenden. Die Wirkung ist meistens etwas schwächer, für manche Fälle ist aber ein solcher Auszug vorzuziehen. Nach Kühne stellt man einen Auszug aus dem Pankreaspulver her, indem man 1 Th. des Pulvers mit 5—10 Th. Salicylsäurelösung von 1 p. m. 3—4 Stunden bei 30° digerirt, dann colirt und filtrirt. Die Mischung von Fibrin, Pankreaspulver und Chloroformwasser muss deutlich alkalische Reaction haben. Bei Anwendung von frischem Fibrin ist der Zusatz von 5 ccm concentrirter Natriumcarbonatlösung hierzu vollkommen ausreichend. Bei Anwendung von gekochtem und vorher mit salzsäurehaltigem Wasser behandelten Fibrin, welches leicht etwas Salzsäure zurückhält, genügt dieser Zusatz oft nicht; man muss dann wiederholt Natriumcarbonatlösung hinzusetzen, bis auch nach längerem Stehen die Mischung deutlich alkalisch reagirt. Die Mischung wird in einer Glasstöpselflasche 48—72 Stunden bei 40° digerirt und während der Digestion wiederholt gründlich geschüttelt. Nach der Digestion erhitzt man den Inhalt der Flasche in einer emaillirten eisernen Schale oder einem Blechkessel zum Sieden unter Herstellung ganz schwach saurer Reaction durch Essigsäure und filtrirt.

1. Eine Probe des Filtrates A versetzt man tropfenweise unter Umschütteln mit Bromwasser: die Flüssigkeit nimmt violette Färbung an: „Bromreaction". Die Hauptmenge des Filtrates wird bis zum dünnen Syrup (etwa 100 ccm)

eingedampft und einen bis einige Tage an einem kühlen Ort stehen gelassen. Man findet alsdann eine reichliche Ausscheidung (B) von weissen Körnchen von Tyrosin. Man colirt durch Leinwand, spritzt das Tyrosin in eine Schale oder ein Bechergläschen, wäscht es einige Male schnell durch Decantiren, bringt es dann in einen Kolben und erhitzt mit Wasser unter Zusatz von etwas Ammoniak. Die heiss filtrirte Lösung wird auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden des Ammoniaks eingedampft: beim Erkalten scheidet sich das Tyrosin als kreidige Masse aus; dasselbe wird abfiltrirt, gewaschen, auf Filtrirpapierunterlage getrocknet.



Tyrosin $C_9H_{11}NO_2$ p-Oxylphenylamidopropionsäure

$C_6H_4 \langle {}^{OH\ (1)}_{CH_2 - CH\,.\,NH_2 - COOH\ (4).}$

Regelmässiges Spaltungsproduct des Eiweiss und Horngewebes (dagegen nicht des Leims und leimgebenden Gewebes) bei der Behandlung mit Säuren, Alkalien und auch bei der Fäulniss, bildet seidenglänzende Nadeln vom Smp. 235^0, ist sehr schwer löslich in kaltem, wenig in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in Ammoniak und Alkalilauge.

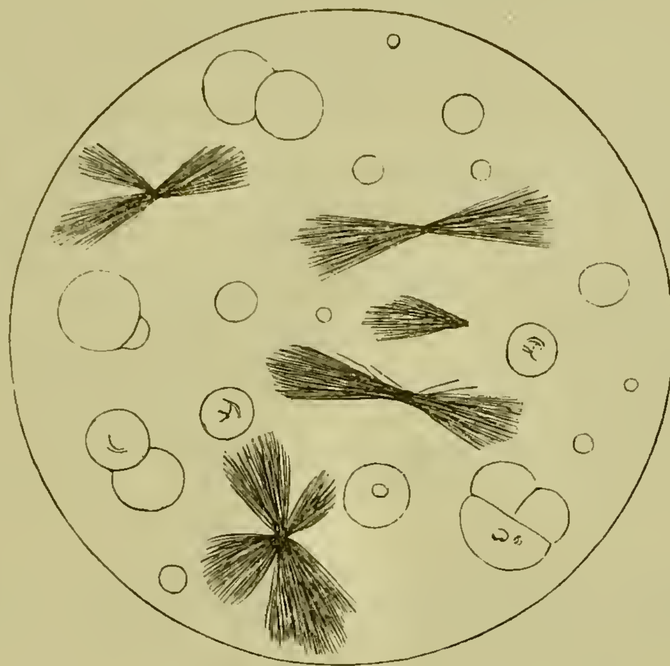
Reactionen des Tyrosins.

a) Man erhitzt eine kleine Probe im Reagensglas mit Wasser zum Sieden, lässt erkalten (ohne Abkühlung durch Wasser) und untersucht den erhaltenen Krystallbrei mikroskopisch: Nadelbüschel, meistens von sehr regelmässiger Form, die sich leicht auf Zusatz von Salzsäure lösen, bei gelindem Erwärmen des Objectträgers nicht schmelzen (Unterschied von Fettsäurenadeln, in altem Eiter etc., die oft sehr ähnlich aussehen und von Fettnadeln, welche bei gelindem Erwärmen Oeltropfen bilden, sich in Salzsäure nicht lösen).

b) Man suspendirt eine kleine Quantität Tyrosin im

Reagensglas in Wasser, setzt einige Tropfen Millon'sches Reagens hinzu und erhitzt bis zum beginnenden Sieden. Die Mischung färbt sich zuerst rosaroth, dann allmälig, häufig erst beim Stehenlassen tiefroth. Starkes Kochen empfiehlt sich nicht, da hierbei die Reaction öfters unansehnlich, mehr bräunlich wird. Die gleiche Reaction geben alle Benzolderivate, in denen 1 H durch OH ersetzt ist.

Fig. 5.

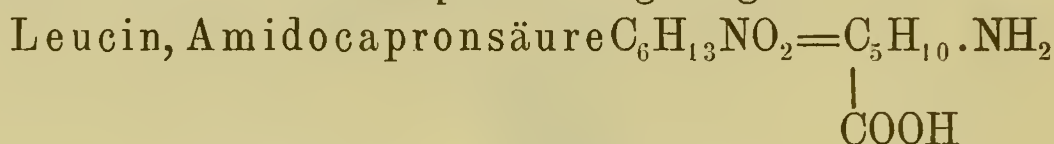


Leucin und Tyrosin.

c) Piria's Probe, auf der Bildung von Tyrosinschwefelsäure beruhend. — Man übergiesst eine Probe trocknes Tyrosin in einem trocknen Reagensglas mit concentrirter Schwefelsäure, stellt das Reagensglas in ein stark kochendes Wasserbad und lässt es etwa eine halbe Stunde in demselben, lässt erkalten, giesst die Probe in das mehrfache Volumen Wasser ein, spült mit Wasser nach und verreibt die Lösung, event. unter Verdünnen, mit portionsweise zugesetztem Baryumcarbonat, bis die Mischung nicht mehr sauer reagirt, filtrirt, dampft auf ein kleines Volumen (wenige ccm) ein und setzt vorsichtig stark verdünntes Eisenchlorid hinzu: Violetfärbung.

2. Die von dem Tyrosin abcolirte Lösung C dampft man

auf dem Wasserbad weiter ein: es bilden sich auf der Oberfläche Häute von Leucin. Man untersucht dieselben mikroskopisch: sehr schwach lichtbrechende Kugeln oder Kugelaggregate, mitunter mit erkennbarer radiärer Streifung, die sich leicht in Salzsäure und Alkalilauge lösen. Die zum Syrup eingedampfte Lösung wird mit dem mehrfachen Volum Alkohol von 90 pCt. versetzt, in einen Kolben gebracht, auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt, nach völligem Erkalten filtrirt. Der alkoholische Auszug enthält viel Leucin neben wenig Pepton, der unlösliche Rückstand viel Pepton neben wenig Leucin. — Der Alkoholauszug wird verdampft, der Verdampfungsrückstand in Wasser gelöst. Die Lösung wird mit Bleioxydhydrat gekocht, nach dem Erkalten abfiltrirt, das Filtrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von Blei befreit, filtrirt, das Filtrat auf ein kleines Volumen eingedampft, das nach dem Stehenlassen abgeschiedene Leucin auf Thonplatten abgesaugt.



Leucin, Amidocapronsäure $C_6H_{13}NO_2 = \underset{\displaystyle \mid \atop COOH}{C_5H_{10}}.NH_2$

Regelmässiges Spaltungsproduct des Eiweiss, Horngewebes, Leims und leimgebenden Gewebes bei der Einwirkung von Säuren, Alkalien, vorübergehend auch bei der Fäulniss, bildet in reinem Zustand glänzende weisse Blättchen, die nur schwer von Wasser benetzt werden. Es löst sich in 27 Th. kalten Wassers, mehr in heissem Wasser, schwer in Alkohol, ist jedoch erheblich leichter löslich in unreinem Zustand.

Reactionen des Leucins.

a) Man erhitzt eine Probe vorsichtig in einem beiderseits offenen, schräg gehaltenen Glasrohr: es bildet sich ein wolliges Sublimat von Leucin; gleichzeitig entwickelt sich Geruch nach Amylamin durch Zerstörung eines Theils des Leucins.

b) In ein Reagensglas bringt man ein etwa 1 cm

langes Stückchen Aetzkali (in Stangenform), etwas Leucin und 1—2 Tropfen Wasser. Man erhitzt bis zum Schmelzen des Kali's, wobei starke Ammoniakentwicklung stattfindet, lässt erkalten, löst die Schmelze in wenig Wasser und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an: Geruch nach Valeriansäure: Leucin spaltet sich unter Sauerstoffaufnahme in Valeriansäure, Ammoniak und Kohlensäure.

c) Man löst eine nicht zu kleine Probe in Wasser, entfärbt, wenn nöthig, durch gut wirksame Knochenkohle, filtrirt, alkalisirt mit Natronlauge und setzt dann 1 bis 2 Tropfen Kupfersulfatlösung hinzu: das zuerst ausfallende Kupferhydroxyd löst sich unter Bildung von Leucinkupfer zu einer blauen Lösung, welche beim Erhitzen nicht reducirt wird.

3. Der von Leucin mehr oder weniger befreite von Alkohol nicht gelöste Rückstand wird mit Alkohol absolut. behandelt, der Niederschlag abfiltrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen. Prüfung desselben auf Albumose und Pepton (Antipepton) durch Lösen in wenig Wasser, Verreiben mit Ammonsulfat etc. (siehe das Kapitel „Magenverdauung", S. 141). Eventuell ist das Pepton selbst noch darzustellen.

II. Diastatische Wirkung des Pankreas.

Man stellt Stärkekleister her, indem man 100 ccm Wasser abmisst, mit einem Theil desselben 1 g Amylum (Kartoffelstärke), in der Reibschale verreibt, die Flüssigkeit in eine Schale giesst, mit dem Rest der 100 ccm nachspült und die Mischung unter beständigem Rühren zum Sieden erhitzt. Andererseits wird 1 g Pankreaspulver mit 50 ccm Wasser übergossen, 2 Stunden bei 40° digerirt und filtrirt. Man mischt im Reagensglas gleiche Volumina des Stärkekleisters und des Pankreasauszuges und digerirt bei 40°. Der Stärkekleister verflüchtigt sich, die Mischung wird durchsichtig. Sie giebt in diesem Zeitpunkt Zucker-

reaction und färbt sich auf Jodzusatz nicht mehr blau, sondern entweder roth (Erythrodextrin) oder garnicht.

Zur Controle wird derselbe Versuch angestellt, der Pankreasauszug jedoch vorher gekocht: die saccharificirende Wirkung bleibt aus. Statt des wässrigen Pankreasauszug kann man auch Glycerinextract von Pankreas verwenden (etwa 10 Tropfen auf 10 ccm Stärkekleister) oder frisches Pankreas, wenn solches zur Verfügung steht. Man verreibt ein Stückchen Pankreas (von Rind oder Hund) mit Wasser zum dünnen Brei, colirt durch Leinwand und mischt etwa gleiche Volumina des Stärkekleisters und des Drüsenauszuges.

III. Nachweis des fettspaltenden Fermentes

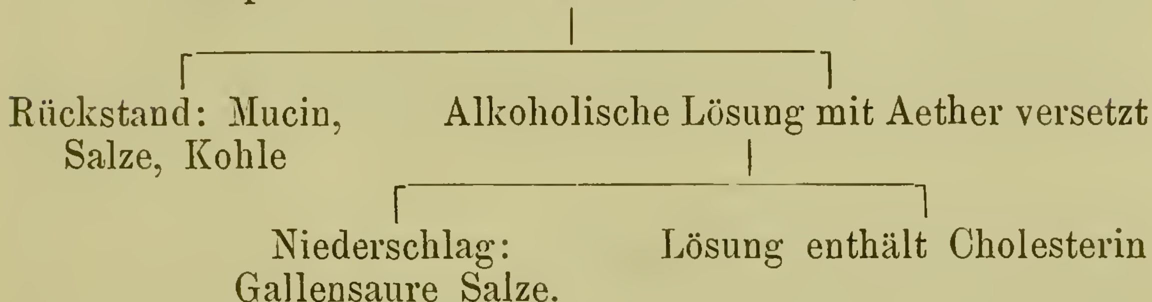
gelingt nur in frischem Pankreas. Man verreibt feingehacktes Pankreas zum dünnen Brei, theilt denselben in zwei gleiche Theile und kocht die eine Hälfte zur Zerstörung des Fermentes auf (a), die andere nicht (b).

Andererseits schüttelt man einige Gramm Butterfett mit lauwarmem Wasser, setzt einige Tropfen Rosolsäurelösung, dann soviel Zehntelnormalnatronlauge hinzu, dass die Mischung deutlich roth ist. Man mischt nun gleiche Theile der Fettemulsion und der Pankreasverreibungen a und b. Sind diese Mischungen nicht deutlich roth, so setzt man vorsichtig tropfenweise verdünnte Natriumcarbonatlösung hinzu. Man digerirt die Mischungen 12 bis 24 Stunden bei 40°. Die Probe a verändert ihre Farbe nicht, b wird gelb in Folge der durch Spaltung des Butyrins frei gewordenen Buttersäure. In ähnlicher Weise kann man auch Cystenflüssigkeit, bei welcher der Verdacht besteht, dass sie aus dem Pankreas stamme, auf Gehalt an saccharificirendem und fettspaltendem Ferment prüfen.

Kapitel VIII: **Untersuchung der Galle.**

I. Nachweis der Gallenbestandtheile.

200 ccm Rindergalle mit Kohle gemischt, zur Trockne gedampft mit Alkohol absolutus erhitzt, filtrirt



200 ccm Rindergalle werden mit gut wirksamer Knochenkohle ($^1/_4$ des Volumen) auf dem Wasserbad möglichst zur Trockne gedampft, der Rückstand nach dem Erkalten aus der Schale herausgekratzt, in einen Kolben gebracht und auf dem Wasserbad mit Alkohol absolut. ausgekocht, nach dem Erkalten in eine trockene Flasche filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit möglichst wasserfreiem Aether bis zur bleibenden Trübung. Nach längerem Stehen, mitunter aber auch schon bis zum nächsten Tage, krystallisirt ein Gemisch der Natriumsalze der Glycocholsäure $C_{26}H_{43}NO_6$ und der Taurocholsäure $C_{26}H_{45}NSO_7$ aus. (Plattner's „Krystallisirte Galle"). Die Gallensäuren sind ausgezeichnet durch eine Reaction, welche auch der den beiden genannten Gallensäuren zu Grunde liegenden Cholsäure (Cholalsäure) zukommt.

Pettenkofer'sche Gallensäureprobe.

Man benutzt eine etwa 1 proc. Lösung der auskrystallisirten gallensauren Salze oder des käuflichen Fel tauri depurat sicc. —

Man versetzt einige ccm der Lösung im Reagensglas mit 5 Tropfen einer 10 proc. Rohrzuckerlösung (oder man setzt direct ein Stückchen Rohrzucker hinzu und löst dieses durch Schütteln auf). Alsdann lässt man ungefähr das halbe Volumen concentrirter Schwefelsäure langsam an der Wand des schiefgehaltenen Reagensglases herabfliessen, so dass die Schwefelsäure die untere Schicht bildet. An der Berührungsgrenze der beiden Flüssigkeiten zeigt sich eine purpurviolette Färbung. Hierauf taucht man das Reagensglas in ein mit Wasser gefülltes Cylinderglas oder grösseres Becherglas und mischt die Schwefelsäure und die Gallensäurelösung nicht zu schnell durcheinander[1]), am besten, indem man das Reagensglas in kreisförmigen Bewegungen an der Wand des Gefässes herumführt; man erhält eine tiefpurpurfarbene Lösung. Zur spectroskopischen Untersuchung giesst man etwas von derselben einerseits in einige ccm Eisessig, andererseits in Alkohol.

a) Die essigsaure Lösung zeigt einen Absorptionsstreifen im Grün, gleichzeitig einen mehr oder weniger ausgesprochenen grünen Reflex.

b) Die alkoholische Lösung zeigt unmittelbar nach der Mischung auch nur diesen einen Streifen, sehr bald aber nimmt sie einen bräunlichen Farbenton an und zeigt dann zwei ausgesprochene Absorptionsstreifen im Grün und im Blau.

Modification der Probe nach Mylius[2]).

Statt des Rohrzuckers benutzt man einen Tropfen Furfurolwasser (ein Tropfen Furfurol mit einem halben

1) Zu starke Erhitzung beim Durchmischen beeinträchtigt die Reaction.

2) Zeitschr. f. phys. Chem , XI, S. 493.

Reagensglas Wasser gut durchgeschüttelt). Die Reaction entwickelt sich langsamer, erfordert, wie es scheint, mehr Schwefelsäure und bleibt an Intensität oft gegen die ursprüngliche Pettenkofer'sche Reaction zurück.

Verhältnisse dieser Reaction nach Udránsky[1]): 1 ccm alkoholische Gallensäurelösung, 1 Tropfen Furfurolwasser (1 p. M.), 1 ccm concentrirte Schwefelsäure.

Modification nach Neukomm.

Man benutzt eine auf das Zehnfache verdünnte Lösung der gallensauren Salze. Einige Tropfen dieser Lösung versetzt man mit einer Spur Zuckerlösung, dann mit einem bis einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und dampft in einem Schälchen auf dem Wasserbad ein: Violetfärbung der sich concentrirenden Flüssigkeit an den Rändern. Sobald dieselbe deutlich ausgesprochen ist, unterbricht man das Eindampfen.

Darstellung von Glycocholsäure.

Man löst den Rest der erhaltenen krystallisirten Galle (bis auf einen kleinen reservirten Antheil) in wenig Wasser, überschichtet die Lösung mit Aether und setzt verdünnte Schwefelsäure bis zur bleibenden starken Trübung hinzu. Die Glycocholsäure scheidet sich in feinen seidenglänzenden Nadeln aus. Die Glycocholsäure ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, leicht löslich in Alkohol. Die wässrige Lösung zeigt bitter-süsslichen Geschmack, reagirt sauer und treibt beim Erhitzen mit kohlensaurem Alkali die Kohlensäure aus. Die Säure, sowie die Salze sind rechtsdrehend.

Die Darstellung von Taurocholsäure

gelingt nur aus Hundegalle, in der sie die einzige Säure darstellt. Zum Nachweis in der krystallisirten Galle

---

1) Zeitschr. f. physiol. Chemie, XII, S. 371.

schmilzt man 0,2 g derselben mit 6 g Salpetermischung und weist in der Schmelze Schwefelsäure nach (siehe das Kapitel Milch, S. 95).

Nachweis von Cholesterin.

In der alkoholisch-ätherischen Flüssigkeit ist neben den noch in Lösung gebliebenen gallensauren Salzen Cholesterin enthalten. Man entfernt den grössten Theil des Aethers durch Stehenlassen der ätherisch-alkoholischen Lösung in einer offenen Schale, verjagt den Rest des Aethers und den Alkohol durch Eindampfen auf dem Wasserbad, nimmt den Rückstand in Wasser auf, schüttelt die Lösung mit Aether, verdunstet den abgetrennten Aetherauszug und stellt mit dem Rückstand die Cholesterinreaction an.

II. Gallenmucin.

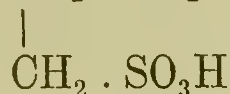
Durch Zusatz von Essigsäure zu 100 ccm Galle entsteht ein zäher Niederschlag, welcher gewöhnlich als Gallenmucin bezeichnet wird, dessen Natur aber noch zweifelhaft ist; übrigens enthält derselbe auch Glycocholsäure.

III. Darstellung von Taurin.

300 ccm Galle werden in einer Abdampfschale auf dem Sandbad mit 100 ccm Salzsäure erhitzt, so lange, bis die sich ausscheidende harzige Masse, welche anfangs aus sogenannter Choloidinsäure besteht, vollständig in Dyslysin (Anhydrid der Cholsäure) übergegangen ist. Man erkennt diesen Zeitpunkt dadurch, dass man mit dem Glasstab die harzige Masse in Fäden auszieht: dieselben müssen sofort erstarren und eine ganz spröde Beschaffenheit zeigen. Man kann dann annehmen, dass sämmtliche Taurocholsäure gespalten ist. Man giesst nun von dem Dyslysin ab und dampft ein, bis sich Kochsalz auszuscheiden beginnt, filtrirt, engt auf dem Wasserbad auf

ein kleines Volumen ein (ausgeschiedenes Kochsalz ist durch nochmaliges Filtriren zu beseitigen) und giesst die restirende Flüssigkeit in etwa das 15fache Volumen Alkohol (oder mischt damit), filtrirt nach 24 Stunden das ausgeschiedene Taurin ab, wäscht mit Alkohol nach und krystallisirt das Taurin aus heissem Wasser um, eventuell unter Zusatz von etwas Knochenkohle.

Taurin (Amidoisäthionsäure oder Amidoäthylsulfonsäure) $C_2H_7NSO_3 = CH_2 . NH_2$



$$\begin{array}{l} CH_2 . NH_2 \\ | \\ CH_2 . SO_3H \end{array}$$

Grosse wasserhelle glänzende Prismen, leicht löslich in heissem Wasser, schwerer in kaltem, unlöslich in starkem Alkohol.

1. Einige Krystalle werden auf dem Platinblech erhitzt: schmilzt unter Bräunung und verkohlt bei stärkerer Erhitzung unter Verbreitung eines stechenden Geruches; (schweflige Säure [und Schwefelsäure?]).

2. Einige Krystalle werden verrieben und mit dem mehrfachen Volumen trockenem Natriumcarbonat gemischt, die Mischung auf dem Platinblech geschmolzen. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze ab, bringt sie in ein Reagensglas und übergiesst sie mit etwas verdünnter Schwefelsäure: Geruch nach Schwefelwasserstoff. Ein mit Bleiacetatlösung getränkter, dann zwischen Filtrirpapier abgedrückter, Streifen Filtrirpapier bräunt sich rasch resp. schwärzt sich unter Bildung von Schwefelblei beim Einschieben in das Reagensglas.

IV. Darstellung von Cholsäure nach Mylius.[1])

1 l Rindergalle wird mit 200 ccm Natronlauge von 1,34 spec. Gew. (etwa 30 proc.) 24 Stunden lang unter Ersatz des Verdampfenden durch heisses Wasser gekocht,

1) Zeitschr. f. phys. Chemie, XII, S. 262.

die alkalische Flüssigkeit dann mit Kohlensäure gesättigt und fast bis zur Trockne gedampft, der Rückstand mit starkem Alkohol behandelt. Das alkoholische Filtrat wird zur Beseitigung von Stearinsäure und Choleïnsäure soweit mit Wasser verdünnt, dass die Mischung höchstens noch 20 pCt. Alkohol enthält, dann mit verdünnter Chlorbaryumlösung versetzt, so lange noch die Abscheidung eines Niederschlags bemerkbar ist, dann filtrirt. Das Filtrat darf durch weiteren Zusatz von Chlorbaryum nicht getrübt werden. Bei Zusatz von Salzsäure fällt die noch etwas unreine Cholsäure in Form zäher Massen aus, die gewöhnlich nach einigen Stunden krystallinisches Gefüge annehmen. Die Krystallisation wird durch Zusatz von etwas Aether befördert.

Cholsäure (älterer Namen Cholalsäure) $C_{24}H_{40}O_5$ krystallisirt aus Alkohol in Octaëdern oder Tetraëdern mit 1 Mol Krystallalkohol; leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser und Aether. Bei der Lösung in Alkohol wird stets ein ansehnlicher Theil ätherificirt (Lassar-Cohn[1]) und geht bei der Darstellung verloren. Smp. 195°. Die Cholsäure, sowie die Alkalisalze derselben sind rechtsdrehend.

1. Eine kleine Quantität der Lösung löst man in verdünnter Natriumcarbonatlösung und stellt damit die Pettenkofer'sche Reaction an.

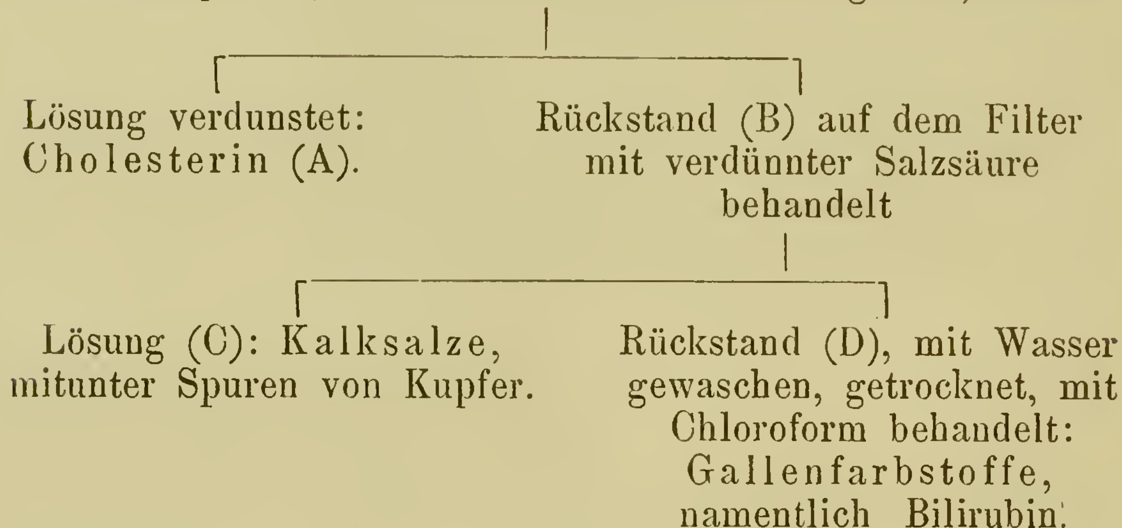
2. Die Cholsäure bildet nach Mylius eine sehr characteristische Verbindung mit Jodjodkalium von der Formel: $KJ(C_{24}H_{40}O_5J)_4 + xH_2O$. Man erhält dieselbe, wenn man 2 g Cholsäure und 1 g Jod in 40 Th. Alkohol löst, dann 1 g Jodkalium in 20 ccm Wasser gelöst hinzusetzt und jetzt die Mischung unter beständigem Umschwenken weiter mit Wasser verdünnt. Sie trübt sich dann zunächst, erstarrt aber sehr bald zu einer breiigen dunkelen Masse. Dieselbe besteht aus mikroskopischen goldglänzenden Nadeln,

1) Zeitschr. f. phys. Chemie, XVI, S. 497.

welche das Licht mit indigoblauer Farbe durchlassen (mikroskopische Untersuchung). Man filtrirt ab und wäscht mit Wasser aus. Vertheilt man etwas von der Jodcholsäure in Wasser, so erhält man eine indigoblau gefärbte Mischung, welche in ihrer Farbe einer Jodstärkelösung völlig gleicht.

Betreffs des Nachweises des Gallenfarbstoffes vergl. das Kapitel „Gallensteine“ S. 199 sowie den Abschnitt „Nachweis des Gallenfarbstoffs“ im Kapitel „Harn“. Rindergalle giebt die gewöhnlichen Gallenfarbstoffreactionen nicht, wohl aber Menschengalle und Hundegalle.

Kapitel IX: **Untersuchung von Gallensteinen.**



Das fein zerriebene Gallensteinpulver[1]) (ca. 2 g) wird in einem getrockneten Kolben mit etwa dem zehnfachen Volumen Aether übergossen, einige Mal geschüttelt, dann durch ein nicht angefeuchtetes Filter filtrirt, die ätherische Lösung verdunstet.

1. Das so erhaltene Cholesterin $C_{25}H_{41}O, OH$ ist nicht ganz rein, namentlich oft etwas fetthaltig, jedoch zu den Reactionen ausreichend rein[2]).

a) Man löst einen Theil des Cholesterins in heissem Alkohol, lässt die Lösung auf einem Uhrglas spontan verdunsten und untersucht den entstehenden Brei von Cholesterinkrystallen mikroskopisch: rhombische Tafeln, häufig mit einspringenden Winkeln, am schönsten ausgebildet,

1) Gemisch von Cholesterinsteinen und Farbstoffsteinen.

2) Will man es reinigen, so löst man es in 80 proc. Alkohol, setzt ein Stückchen Kalihydrat hinzu, erwärmt im Kolben auf dem Wasserbad, dampft in einer Schale auf dem Wasserbad ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und schüttelt die Mischung mit alkoholfreiem Aether, verdunstet den ätherischen Auszug.

wenn es sich spontan in alten Exsudaten, Transsudaten, Cystenflüssigkeiten ausgeschieden hat.

b) Man presst etwas von den Cholesterinkrystallen ab, bringt eine kleine Quantität auf einen Objectträger, bedeckt mit einem Deckglas und lässt von der Seite her einen Tropfen eines Gemisches von 5 Volumen concentrirter Schwefelsäure und 1 Volumen Wasser zufliessen, alsdann eine sehr kleine Quantität Jodjodkaliumlösung: die Cholesterinkrystalle färben sich allmälig bräun-

Fig. 6.



Cholesterin aus Cystenflüssigkeit.

lich, resp. violet, mitunter selbst hellblau unter theilweiser Schmelzung. Die Färbung tritt nie ganz gleichmässig und oft unvollständig auf.

c) Den grösseren Theil des Cholesterins benutzt man zu folgenden Reactionen:

1. Man dampft eine Probe auf dem Deckel eines Porzellantiegels mit Salzsäure und einer Spur Eisenchlorid ab: Blaufärbung.

2. Chloroform-Schwefelsäure-Reaction. — Man löst etwas Cholesterin in einem trocknen Reagensglas

in einigen ccm Chloroform, setzt das gleiche Volumen concentrirte Schwefelsäure hinzu und schüttelt mehrmals gut durch. Die Chloroformlösung färbt sich blutroth, allmälig kirschroth, schliesslich purpurfarbig. Die Schwefelsäure unter der Chloroformlösung zeigt grüne Fluorescenz (oder Dichroismus). Giesst man jetzt etwas von der Chloroformlösung in ein feuchtes Reagensglas und schüttelt durch, so wird sie schnell entfärbt, auf erneuten Zusatz von Schwefelsäure stellt sich die ursprüngliche rothe Färbung wieder her. Ebenso entfärbt sich die Chloroformlösung, wenn man sie in eine Schale giesst, durch Wasseranziehung aus der Luft. — Verdünnt man die purpurfarbige Chloroformlösung durch weiteren Chloroformzusatz, so wird sie oft blau (in Folge des geringen Wassergehaltes des Chloroforms), auf Zusatz von Schwefelsäure wieder mehr röthlich. In sehr dünnen Lösungen (einige Stäubchen Cholesterin in Chloroform gelöst), verläuft die Reaction etwas anders, jedoch gleichfalls charakteristisch: Gelb- bis Rosafärbung des Chloroforms, Gelbfärbung der Schwefelsäure mit grünem Reflex.

3. Liebermann's Cholestolreaction. — Man löst etwas Cholesterin unter Erwärmen in Essigsäureanhydrid und setzt nach dem Erkalten concentrirte Schwefelsäure hinzu. Die Mischung färbt sich schnell rosa, roth, blau, schliesslich blaugrün. Beide Reactionen sind von gleicher Feinheit, sie kommen nicht allein dem Cholesterin zu, sondern auch den Säureäthern desselben, so dem natürlich vorkommenden Palmitinsäure- und Stearinsäureäther (Lanolin Liebreich's).

Steht ein etwas grösseres Quantum Cholesterin zur Verfügung, so wird es durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol absolut. und Abpressen gereinigt und der Schmelzpunkt bestimmt. Derselbe liegt bei 145° (Unterschied von pflanzlichem Cholesterin, dem Phytosterin, welches eine ganz ähnliche Chloroform - Schwefelsäure-

Reaction zeigt, dessen Schmelzpunkt jedoch bei 133° liegt).

2. Der auf dem Filter bleibende Rückstand B wird einige Mal mit Aether gewaschen, der obere, noch etwas Cholesterin enthaltende Rand des Filters abgeschnitten, sodann das Filter mit verdünnter Salzsäure (1 : 3) gefüllt, das Ablaufende mehrmals wieder aufgegossen.

3. Die abfiltrirte Lösung C enthält Calciumsalze, nachweisbar durch Zusatz von Ammoniak, Essigsäure, Ammoniumoxalat; mitunter Spuren von Kupfer, nachweisbar durch einige Tropfen Ferrocyankaliumlösung: bräunliche Färbung bezw. Niederschlag von Kupferferrocyanid.

4. Der auf dem Filter bleibende Rückstand D wird mit Wasser bis zum Verschwinden der Salzsäurereaction im Waschwasser gewaschen, dann das Filter im Trockenschrank getrocknet, in Stückchen geschnitten, diese im Kölbchen mit wenig Chloroform erwärmt, die braungelb gefärbte Lösung durch ein trockenes Filter filtrirt.

Die Lösung enthält Bilirubin $C_{32}H_{36}N_4O_6$.

Einen Theil dieser Lösung überlässt man in einem Uhrglas der freiwilligen Verdunstung: Mikroskopische Untersuchung des Verdampfungsrückstandes: kleine mangelhaft ausgebildete, langgezogene rhombische Tafeln oder undeutlich krystallinische Körnchen von Bilirubin (nicht zu verwechseln mit etwa noch vorhandenen Cholesterinkrystallen!). Aufgiessen eines Tropfens salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure vom Rande her: Farbenspiel der Gmelin'schen Reaction (siehe das Kapitel „Harn", Abschnitt Gallenfarbstoff). Das Bilirubin ist dem Hämatoporphyrin (S. 158), welches keine ausgeprägte Gmelin'sche Reaction giebt, isomer.

Den grösseren Theil der Lösung schüttelt man mit einer schwachen Lösung von Natriumcarbonat: der Farbstoff geht in die alkalische Lösung über, während

das Chloroform sich mehr oder weniger vollständig entfärbt (Unterschied vom Lutein, im Eidotter, Corpus luteum, manchen Cysten, Blutserum, Palmfett, Blumenblättern vorkommend, welches aus der Chloroformlösung beim Schütteln mit Natriumcarbonatlösung nicht in die alkalische Lösung übergeht).

Die abgetrennte alkalische Lösung lässt man an der Luft stehen: sie färbt sich allmälig grün unter Bildung von Biliverdin $C_{32}H_{36}N_4O_8$ (Sauerstoffaufnahme).

Kapitel X: **Untersuchung des Harns.**

I. Allgemeine Eigenschaften.

Farbe, klare oder trübe Beschaffenheit, Prüfung der Reaction mit Lacmuspapier, Bestimmung des specifischen Gewichts mit Urometer. — Stehenlassen einer Probe.

II. Verhalten zu Reagentien.

Man versetzt kleine Proben mit folgenden Reagentien:

1. Natronlauge: Trübung, Ausscheidung von Erdphosphaten, die sich namentlich beim Erwärmen zusammenballen und am Boden absetzen, sie erscheinen stets wenig gefärbt; beim Stehenlassen auch Krystalle von Ammoniummagnesiumphosphat.

2. Zusatz von Salzsäure: Dunkelfärbung, namentlich beim Erwärmen, mitunter deutliche Rothfärbung; beim Stehenlassen krystallinische Ausscheidung von Harnsäure.

3. Beim Kochen bleibt der Harn in der Regel klar, seine Reaction sauer; nicht selten aber wird er trüb unter Ausscheidung von Calciumphosphat. Die Reaction ist dabei bald neutral, bald alkalisch. Die Trübung löst sich leicht beim Zusatz weniger Tropfen Essigsäure, während eine, äusserlich ganz ebenso erscheinende, von Eiweiss herrührende Trübung bleibt.

4. Chlorbaryum: Weisser Niederschlag von Baryumphosphat und -sulfat; bei Zusatz von Salzsäure löst sich der phosphorsaure Baryt auf, die Menge des Niederschlages nimmt merklich ab.

5. Silbernitrat: Weisser Niederschlag von Chlorsilber und phosphorsaurem Silber; bei Zusatz von Salpetersäure löst sich das letztere auf, Chlorsilber bleibt.

6. Bas. Bleiacetat (Bleiessig): Dicker Niederschlag,

der hauptsächlich Chlorblei, phosphorsaures Blei und schwefelsaures Blei enthält, sowie den grössten Theil des Farbstoffs. Das Filtrat ist farblos oder fast farblos. Die Fällung mit Bleiessig findet vielfach Anwendung zur Entfärbung des Harns.

III. Darstellung von Harnstoff.

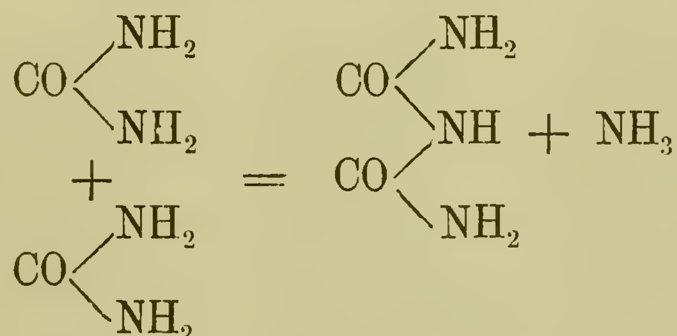
300—400 ccm Hundeharn oder das Doppelte menschlichen Harns werden mit Barytmischung (1 Volumen gesättigte Baryumnitratlösung 2 Volumen Barytwasser) gefällt, so lange, bis eine Probe des Filtrates mit Barytmischung keinen Niederschlag mehr giebt, von dem entstandenen Niederschlag von Baryumphosphat und -sulfat abfiltrirt, einmal nachgewaschen (der Filterrückstand kann fortgeworfen werden) und zuerst auf freiem Feuer, dann, wenn das Volumen etwa nur noch 200 ccm beträgt, auf dem Wasserbad zum Syrup eingedampft, mit etwa 150 ccm Alkohol gefällt, nach halbstündigem Stehen von dem aus Salzen und Extractivstoffen bestehenden Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat auf dem Wasserbad möglichst vollständig verdampft und nach dem Erkalten mit dem doppelten Volumen Salpetersäure oder etwas mehr durchgerührt. Der entstandene salpetersaure Harnstoff wird, am besten am nächsten Tage, abfiltrirt, ein wenig mit kalter Salpetersäure gewaschen und auf einer Thonplatte oder auf Filtrirpapierunterlage getrocknet. Zur Ueberführung des salpetersauren Harnstoffs in Harnstoff wird der salpetersaure Harnstoff in einer Schale mit Wasser übergossen, dann messerspitzweise Baryumcarbonat hinzugefügt, gut durchgerührt, erwärmt und so lange mit dem Zusatz von Baryumcarbonat fortgefahren, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt, dann filtrirt und einmal nachgewaschen. Die meistens gelblich gefärbte Lösung wird durch Erwärmen mit etwas Knochenkohle entfärbt, wiederum filtrirt. Nunmehr handelt es sich

noch um die Trennung des Harnstoffs von dem entstandenen salpetersauren Baryt. Dies geschieht durch Eindampfen zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol, in welchem sich nur Harnstoff, Baryumnitrat dagegen nicht löst. Die alkoholische Lösung wird filtrirt und eingedampft. Der Rückstand liefert eine Krystallisation von Harnstoff. Derselbe wird am nächsten Tage zwischen Papier abgepresst und zur Reinigung noch einmal aus wenig Alkohol absolut. (im Kolben) umkrystallisirt.

Harnstoff, Urea $CO\langle^{NH_2}_{NH_2}$ das Amid der Kohlensäure, daher auch „Carbamid“ genannt, krystallisirt in langen quadratischen Säulen, bei schneller Ausscheidung in Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser (bei 100° in jedem Verhältniss) weniger leicht, jedoch immer noch reichlich in Alkohol, unlöslich in wasserfreiem Aether, nicht fällbar durch Metallsalze, ausser durch Mercurinitrat.

Reactionen des Harnstoffs.

1. Eine Probe wird in einem trocknen Reagensglas erhitzt: Schmelzung, Sublimat von kohlensaurem Ammon, starker Ammoniakgeruch; man erhitzt so lange, bis die Schmelze eben wieder fest zu werden beginnt. (Das Wiederfestwerden beruht auf der Bildung von Cyanursäure.) Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt bildet sich Biuret.



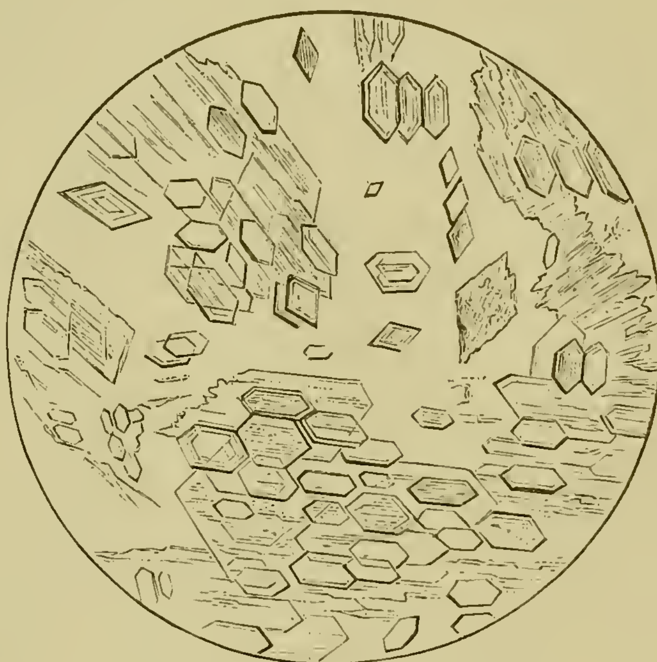
Das Biuret giebt eine characteristische Reaction. Man löst die Schmelze in Wasser unter Zusatz von Natronlauge, setzt dann vorsichtig Kupfersulfatlösung hinzu: Das ent-

stehende Kupferoxydhydrat löst sich zu einer intensiv rothviolet gefärbten Flüssigkeit (Biuret-Reaction).

2. Man wiederholt die Schmelzung, setzt sie jedoch so lange fort, bis die ganze Masse wieder fest geworden ist, löst nach dem Erkalten in Wasser und Natronlauge und säuert mit Salzsäure an: Ausscheidung von Cyanursäure $C_3O_3N_3H_3$. (Ursprünglich entsteht Cyansäure, dieselbe polymerisirt sich jedoch sofort zu Cyanursäure.)

3. Einige Krystalle von Harnstoff löst man in einem Uhrglase in einigen Tropfen Wasser, setzt etwas concentrirte Oxalsäurelösung hinzu: Ausscheidung von oxal-

Fig. 7.

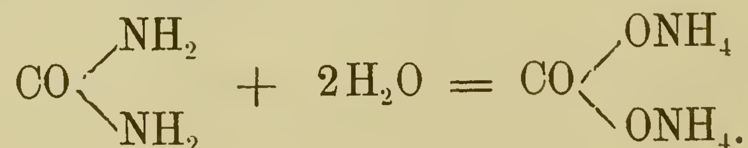


Salpetersaurer Harnstoff.

saurem Harnstoff $(CON_2H_4)_2, C_2H_2O_4 + H_2O$. Mikroskopisch zu untersuchen.

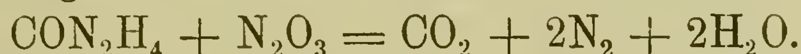
4. Wiederholung dieses Versuches unter Anwendung von Salpetersäure statt Oxalsäure: Salpetersaurer Harnstoff CON_2H_4, NO_3H.

5. Man erhitzt etwas Harnstoff mit Natronlauge: starke Ammoniakentwicklung unter Uebergang des Harnstoffs in Ammoniumcarbonat:



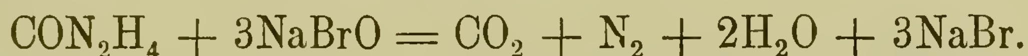
$$CO\langle{}^{NH_2}_{NH_2} + 2H_2O = CO\langle{}^{ONH_4}_{ONH_4}.$$

6. Ein kleiner Tropfen Quecksilber wird mit Salpetersäure erwärmt, dann etwas Harnstoff hinzugeschüttet: lebhaftes Aufschäumen unter Entwickelung eines farblosen geruchlosen Gases: Gemisch von Kohlensäure und Stickstoff; die Reaction beruht auf der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Harnstoff:



$$CON_2H_4 + N_2O_3 = CO_2 + 2N_2 + 2H_2O.$$

7. Man setzt zu Bromwasser im Reagensglas etwas Natronlauge hinzu. Dabei bildet sich u. A. auch Natriumhypobromit NaBrO. Setzt man zu der Mischung etwas Harnstofflösung, so entwickelt sich Stickstoff unter lebhaftem Aufschäumen, während die gleichzeitig gebildete Kohlensäure absorbirt bleibt:



$$CON_2H_4 + 3NaBrO = CO_2 + N_2 + 2H_2O + 3NaBr.$$

IV. Darstellung von Harnsäure $C_5H_4N_4O_3$.

a) Aus Harn. 500 ccm Harn versetzt man mit 50 ccm Salzsäure und lässt 24 Stunden an einem kühlen Ort stehen; filtrirt, wäscht mit Wasser nach. Mikroskopische Untersuchung.

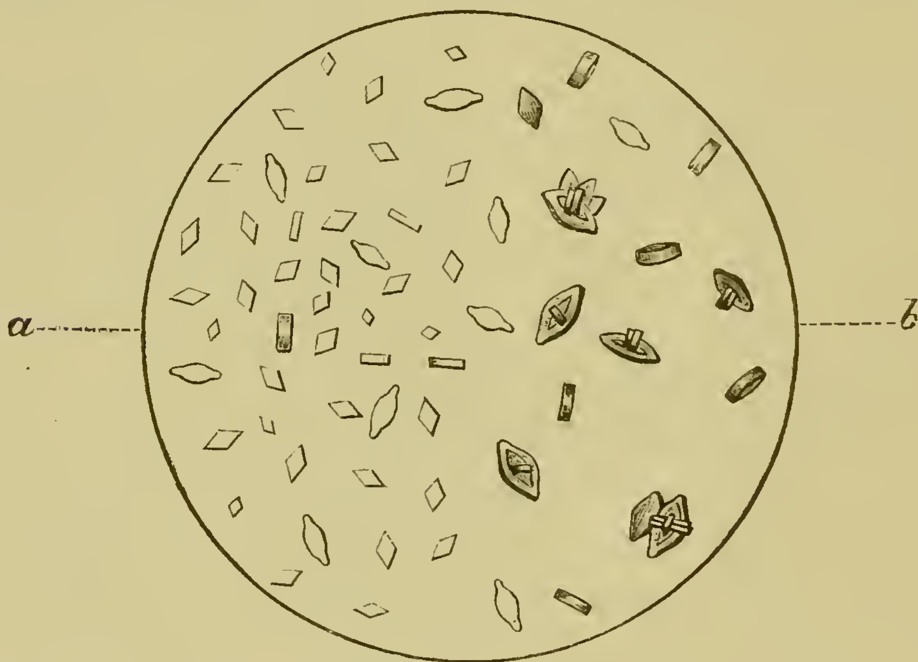
b) Aus Schlangenexcrementen oder Guano. 50 g Guano fein zerrieben, mit 500 Wasser und 100 ccm Natronlauge zum Sieden erhitzt (starkes Schäumen!) und einige Zeit darin erhalten unter Ersatz des Verdampfenden durch heisses Wasser — dabei entwickelt sich reichlich Ammoniak, die Operation ist daher unter dem Abzug vorzunehmen —, bis der grösste Theil sich gelöst hat und die Entwicklung von Ammoniak schwach geworden ist, dann filtrirt. Das Filtrat giesst man in etwa 300 ccm in einer Schale befindlicher und zum Sieden erhitzter verdünnter — 20 proc. — Schwefelsäure, erhitzt weiter, bis die Flüssigkeit stark zu stossen beginnt und sich ein krystallinischer Bodensatz abscheidet. Man überzeugt sich durch mikroskopische Untersuchung desselben, dass er kein amorphes harnsaures Natron beigemischt enthält. Ist

dieses der Fall, so muss man noch mehr Säure hinzusetzen und weiter erhitzen unter starkem Umrühren, nöthigenfalls auf dem Wasserbad. Man lässt erkalten, filtrirt, wäscht mit Wasser so lange nach, bis eine Probe des Filtrats sich mit Chlorbaryum nicht mehr oder nur noch ganz leicht trübt, lässt das Filter auf einer Papierunterlage absaugen.

Steht Schlangenharn, sog. -Excremente zur Verfügung, so genügen 20—25 g derselben und 50 ccm Natronlauge.

Harnsäure $C_5H_4N_4O_3$. Krystallinisches Pulver, äusserst schwer löslich in Wasser (in 1800 Th. heissen, 14000 Th. kalten Wassers), unlöslich in Alkohol.

Fig. 8.



Harnsäure; bei a durch Salzsäurezusatz aus harnsaurem Alkali, bei b aus Harn spontan abgeschieden.

Reactionen der Harnsäure.

1. Man bringt eine kleine Quantität Harnsäure nebst etwas Wasser auf den Objectträger und lässt Natronlauge oder Piperazinlösung (10 proc.) zufliessen: die Krystalle lösen sich auf. Ist die Auflösung ganz oder zum grössten Theil erfolgt, so lässt man Salzsäure zufliessen: die Harn-

säure scheidet sich in charakteristischen spindelförmigen Krystallen aus: mikroskopische Untersuchung.

2. Murexidprobe. Eine sehr kleine Quantität übergiesst man auf einem Porzellantiegeldeckel mit einigen Tropfen Salpetersäure, löst durch Erwärmen auf und verdampft vorsichtig unter Vermeidung zu starker Erhitzung: es bleibt ein gelber bis rother Rückstand. Man lässt erkalten und befeuchtet denselben mit äusserst wenig Ammoniak: purpurrothe Färbung durch Bildung von Murexid. Nunmehr setzt man etwas Natron hinzu: tiefblaue Färbung. Erwärmt man nun nochmals, so wird die Färbung blasser und verschwindet noch vor dem Eintrocknen vollständig. Benetzt man den noch heissen purpurrothen Rückstand oder den blauen Rückstand mit einigen Tropfen Wasser, so löst er sich zu einer fast farblosen Flüssigkeit. Dampft man dieselbe durch Erhitzen auf einer kleinen Flamme ein, so stellt sich die Reaction nicht wieder her, weil das Murexid leicht zerstörbar ist (Unterschied von der Reaction der Xanthinkörper, namentlich des Guaninins).

3. Man löst etwas Harnsäure in Lösung von Natriumcarbonat und betupft damit einen Papierstreifen, welcher mit einer Lösung von Silbernitrat getränkt ist: es entstehen sofort Flecke von reducirtem Silber, je nach der Menge der gelösten Harnsäure von gelbbrauner bis tiefschwarzer Färbung.

4. Versetzt man dagegen die obige Lösung mit sog. Magnesiamischung (Lösung von Magnesiumhydroxyd in Ammoniak + Chlorammonium) und setzt dann Silbernitratlösung hinzu, so scheidet sich eine Doppelverbindung: harnsaures Silber-Magnesium als gelatinöser Niederschlag aus.

5. Man löst etwas Harnsäure in Wasser + Natronlauge, setzt etwas Fehling'sche Lösung hinzu und erwärmt: es scheidet sich weisses harnsaures Kupferoxydul oder, wenn die Quantität des Kupfers im Verhältniss zur Harnsäure gross genug ist, rothes Kupferoxydul

aus. Diese Reaction ist wichtig, weil sie zeigt, dass bei Anstellung der Trommer'schen Probe mit normalem Harn die reducirende Wirkung der nie fehlenden Harnsäure sich geltend machen muss.

Von den Reactionen ist die Silberfällung besonders wichtig zur Isolirung der Harnsäure, die Murexidprobe zum definitiven Nachweis. Nicht in allen Fällen giebt der Harn mit Salzsäure eine Ausscheidung von Harnsäure, zum Nachweis muss man dann das Silberverfahren anwenden, welches weiter unten bei der quantitativen Bestimmung beschrieben werden soll.

V. Nachweis des Kreatinins $C_4H_7N_3O$.

240 ccm Harn werden durch vorsichtigen Zusatz von Kalkmilch schwach alkalisirt, mit Chlorcalcium genau ausgefällt, auf 300 ccm aufgefüllt, gut gemischt, nach 15 Mi-

Fig. 9.



Kreatininchlorzink aus Harn.

nuten durch ein trockenes Filter filtrirt. Vom Filtrat, das schwach alkalisch reagiren muss, werden 250 ccm abgemessen und anfangs auf freiem Feuer, dann auf dem Wasserbad bis auf etwa 20 ccm eingedampft, mit etwa ebensoviel Alkohol absolutus durchgerührt, die Mischung

in ein Messkölbchen von 100 ccm gebracht, mit Alkohol absolut. nachgespült und schliesslich damit bis zur Marke aufgefüllt. Man lässt bis zum nächsten Tage stehen, filtrirt durch ein trockenes Filter und versetzt das Filtrat mit etwa 20 Tropfen alkoholischer Chlorzinklösung. Nach 2 tägigem Stehen haben sich Krystalldrusen von Kreatininchlorzink $(C_4H_7N_3O)_2ZnCl_2$ ausgeschieden. Mikroskopische Untersuchung. Man filtrirt und wäscht mit Alkohol nach.

Zur Identificirung dient die Weyl'sche Reaction: Man verreibt das Kreatininchlorzink zum feinen Pulver, kocht eine kleine Quantität davon im Reagensglas mit Wasser, lässt erkalten, filtrirt. Das Filtrat versetzt man zuerst mit einigen Tropfen Nitroprussidnatriumlösung, dann mit etwas Natronlauge: tiefrothe Färbung, welche schnell abblasst bis zu Strohgelb.

Man kann die Weyl'sche Reaction auch am Harn direct ausführen. Da der Harn aber öfters Aceton in merklicher Menge enthält und dieses eine ganz ähnliche Reaction giebt, so thut man gut, den Harn vor Anstellung der Reaction zum Sieden zu erhitzen, wodurch das Aceton entfernt wird, und wieder abzukühlen.

Ebenso ist direct am Harn anzustellen Jaffe's Reaction mit Pikrinsäure: man versetzt den Harn mit etwas wässriger Pikrinsäurelösung, dann mit einigen Tropfen Natronlauge: tiefrothe Färbung.

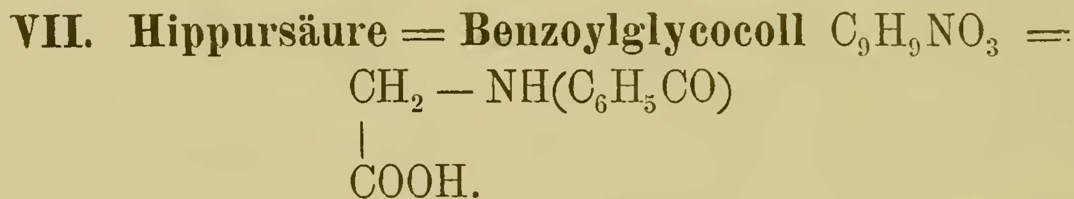
VI. Nachweis der gelösten Oxalsäure.

1. Methode von Neubauer und Czapek. 500 ccm filtrirter Harn mit Chlorcalciumlösung versetzt, mit Ammoniak übersättigt, dann ohne vorherige Filtration wieder mit Essigsäure versetzt bis zur schwach sauren Reaction. Nach 24 Stunden filtrirt man durch ein kleines Filter (beim Stehen tritt sehr leicht störende Bakterientrübung ein; um diese zu vermeiden, kann man etwas alkoholische Thymollösung hinzusetzen (Czapek) oder den Harn vor-

her mit Chloroform schütteln), wäscht aus, legt das Filter in verdünnte Salzsäure, erwärmt schwach, filtrirt. Das Filtrat dampft man auf ein kleines Volumen ein, übersättigt heiss erst mit Ammoniak, dann mit Essigsäure und lässt einige Stunden in der Wärme stehen. Der Niederschlag wird mikroskopisch untersucht.

Nach Gaglio wird der Harn mit wenig Chlorcalcium und wenig Ammoniak versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, mit Essigsäure digerirt und mikroskopisch untersucht.

2. Aus der bei dem Nachweis des Kreatinins erhaltenen Alkoholfällung erhält man oxalsauren Kalk auf folgendem Wege: Die Fällung wird mit Alkohol, dann mit heissem Wasser gewaschen, in wenig heisser Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak alkalisirt, dann mit Essigsäure angesäuert, nach 24 Stunden untersucht. Der Nachweis gelingt regelmässig, wenn die alkalische Reaction der Harnmischung nicht zu stark war und die Mischung nicht zu lange vor dem Filtriren gestanden hatte.



VII. Hippursäure = Benzoylglycocoll $C_9H_9NO_3$ =

$$\begin{array}{l} CH_2 - NH(C_6H_5CO) \\ | \\ COOH. \end{array}$$

Ca. 300 ccm Pferdeharn mit Kalkmilch versetzt bis zur stark alkalischen Reaction, erwärmt, (zur Entfernung von Phosphorsäure und eines Theils des Farbstoffs), filtrirt, zur Syrupsconsistenz eingedampft, mit Alkohol gefällt, filtrirt, der Alkoholauszug verdunstet und nach völligem Erkalten mit Salzsäure stark angesäuert. Die Hippursäure scheidet sich als krystallinischer Brei aus. Derselbe wird abfiltrirt (das Filtrat aufbewahrt), gewaschen, abgepresst, in Wasser unter Zusatz von Ammoniak gelöst, durch Erwärmen mit etwas Thierkohle entfärbt, filtrirt, eingedampft, durch Zusatz von Salzsäure wieder ausgefällt, abfiltrirt, gewaschen, auf Filtrirpapier-

unterlage an der Luft getrocknet. Vorher wird eine Probe in feuchtem Zustand mikroskopisch untersucht. Erweist sie sich mit Benzoesäure (unregelmässig gezackte Blättchen) verunreinigt, so behandelt man das trockne Säuregemisch mit Aether. Zur Erzielung grösserer Krystalle kann die Säure noch aus heissem Wasser umkrystallisirt werden.

Reactionen der Hippursäure.

1. Eine Probe wird im Reagensglas mit Wasser erhitzt: sie löst sich auf, beim Erkalten scheidet sich die Hippursäure in Nadeln wieder aus. Mikroskopische Untersuchung.

Fig. 10.



a Benzoesäure, b Hippursäure.

2. Eine Probe wird in einem unten geschlossenen Röhrchen erhitzt: die Hippursäure schmilzt zunächst ohne Zersetzung (Smp 187 °): bei stärkerem Erhitzen färbt sich die geschmolzene Masse roth, giebt ein Sublimat von Benzoësäure und entwickelt einen bittermandelartigen Geruch (Benzonitril C_6H_5CN und Blausäure CNH). Die Rothfärbung rührt von der Zersetzung des Glycocolls her. Nach dem Erkalten schneidet man das Röhrchen dicht unter-

halb des Sublimats durch, stellt den oberen Theil in einem Reagensglas in schwache Natriumcarbonatlösung und versetzt die erhaltene Lösung mit Salzsäure: Ausscheidung von Benzoësäure, mikroskopisch zu untersuchen.

3. Man dampft eine kleine Quantität der Krystalle mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure ab, mischt den Rückstand mit etwas Sand, bringt ihn in ein Röhrchen und erhitzt stärker: es tritt bittermandelartiger Geruch auf, der auf der Bildung von Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$ beruht (Lücke'sche Reaction). Dieselbe Reaction giebt auch die Benzoësäure und viele Säuren der aromatischen Reihe.

VIII. Phenol C_6H_5OH, Kresol C_7H_7OH.
Phenolschwefelsäure, Kresolschwefelsäure.

a) Phenol.

Strahlig krystallinische Masse (wenn vorher geschmolzen) oder lose Krystalle, mit wenig ($^1/_{10}$) Wasser eine ölige Flüssigkeit bildend. Schmelzpunkt 42°; leicht löslich in Aether, Alkohol, in 15 Th. Wasser.

Reactionen des Phenols.

Lösung von 2 pCt. und 0,2 pCt. Die Reactionen werden parallel angestellt. Das im Folgenden angegebene Verhalten gilt für die 2 proc. Lösung.

1. Zusatz von Eisenchlorid: tiefblaue (amethystblaue) Färbung. Starke Säuren heben die Färbung auf. Die gleiche Reaction geben viele Phenolderivate z. B. die Salicylsäure.

2. Man setzt zu der Phenollösung etwa ein Viertel des Volumens Ammoniak, dann einige Tropfen Chlorkalklösung und erwärmt gelind, nicht bis zum Sieden: Blaufärbung resp. Grünfärbung.

3. Man setzt einige Tropfen Millon'sches Reagens hinzu und erhitzt zum Sieden: intensiv dunkelrothe

Färbung resp. ebenso gefärbter Niederschlag. Die Reaction ist bei 1 : 60 000 noch sehr deutlich, jedoch tritt bei so grosser Verdünnung nur eine zarte Rosafärbung ein. Die gleiche Reaction geben fast alle Benzolderivate, welche eine Hydroxylgruppe im aromatischen Kern enthalten (O. Nasse).

4. Zusatz von Bromwasser bewirkt zuerst die Entstehung eines gelatinösen Niederschlags von Monobromphenol resp. Dibromphenol, welches durch einen sehr penetranten Geruch ausgezeichnet ist, bei weiterem Zusatz bildet sich gelblichweisses krystallinisches Tribromphenol $C_6H_2Br_3OH$. In verdünnten Lösungen entsteht dasselbe sofort.

Von den Reactionen sind 3. und 4. die feinsten und am meisten angewendet.

Aus dem Harn bekommt man nach Gebrauch von Phenol dieses selbst; der Pferdeharn und pathologische Harn enthält, wenigstens ganz überwiegend, nicht Phenol, sondern Kresol. Die Reactionen des Kresols (Parakresol, welches dem Orthokresol und Metakresol gegenüber vorwaltet) sind denen des Phenols ähnlich, jedoch weniger schön, die Färbung mit Eisenchlorid nicht blau, sondern schmutzig grau. Zum Theil hängt dieses davon ab, dass das Kresol in Wasser weit weniger löslich ist, als das Phenol.

b) Phenolschwefelsäure resp. Kresolschwefelsäure. Nachweis von Phenol im Harn.

Phenol und Kresol finden sich nie als solche im Harn, sondern stets in Form der sogenannten gepaarten oder gebundenen Schwefelsäuren oder Aetherschwefelsäuren, welche selbst wiederum stets als Kaliumsalz



$$SO_2\begin{cases}OC_6H_5\\OK\end{cases} \quad \text{resp.} \quad SO_2\begin{cases}OC_7H_7\\OK\end{cases}$$

im Harn enthalten sind. Zur Isolirung resp. zum Nachweis müssen die gepaarten Schwefelsäuren gespalten werden. Dies geschieht durch Erhitzen mit Salzsäure.

1. Nachweis im Pferdeharn. Die Mutterlauge von der Darstellung der Hippursäure wird auf 300 ccm gebracht und destillirt; man destillirt etwa $^3/_4$ ab. Das Destillat zeigt den characteristischen Geruch nach Parakresol. Es enthält häufig etwas Benzoësäure in krystallinischer Form.

Ein Theil dient zur Anstellung der Reactionen, der Rest wird mit Natriumcarbonat schwach alkalisirt und im Scheidetrichter mit wenig Aether geschüttelt, der Aether abgetrennt und verdunstet: es hinterbleibt ein Gemisch von Kresol mit wenig Phenol.

2. Nachweis im menschlichen Harn. 200 ccm werden mit 50 ccm Salzsäure versetzt und so lange destillirt, bis kleine Proben des Destillates mit Bromwasser keine Trübung mehr zeigen. Handelt es sich um Nachweis sehr kleiner Mengen (im normalen Harn), so werden 500 ccm Harn vorher bei durch Natriumcarbonat alkalisch erhaltener Reaction eingedampft, der Rückstand mit $^1/_5$ des Volumens Salzsäure versetzt und destillirt (J. Munk).

Statt der umständlichen Methode der Destillation kann man, namentlich zur Entscheidung der Frage, ob viel Carbolsäure von Verbänden etc. her resorbirt ist, auch ein abgekürztes Verfahren anwenden, welches auf der spaltenden und nitrirenden Wirkung der Salpetersäure beruht. Man mache dabei stets einen Parallelversuch mit normalem Harn.

Man versetzt den Harn im Reagensglas mit etwas Salpetersäure, erhitzt zum Sieden: es tritt bittermandelartiger Geruch auf, (Bildung von flüchtigem Orthonitrophenol); nach völligem Erkalten setzt man Bromwasser hinzu: mehr oder weniger starke Trübung resp. Niederschlag von Nitrotribromphenol. Normaler Harn, ebenso behandelt, bleibt entweder klar oder giebt nur eine leichte Trübung. Eine zweite Probe alkalisirt man nach dem

Erhitzen mit Salpetersäure und Natronlauge: orangerothe Färbung durch das gebildete Nitrophenolnatrium.

IX. Brenzcatechin (Pyrocatechin) $C_6H_4(OH)_2$.

Reactionen an der wässrigen Lösung (0,1 g: 25—50), des käuflichen Präparates.

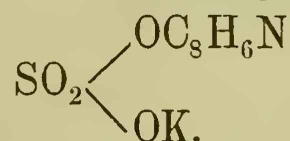
1. Vorsichtiger Zusatz von verdünnter Eisenchloridlösung: Grünfärbung. Setzt man nun eine Spur Ammoniak hinzu oder besser eine Spur Weinsäure und alsdann Ammoniak, so geht die grüne Farbe in Violet über. Ansäuern mit Essigsäure ruft die grüne Farbe wieder hervor.

2. Man versetzt die Lösung mit etwas Ammoniak, dann mit einigen Tropfen Silbernitrat, es tritt fast augenblicklich Reduction zu metallischem Silber ein.

3. Bei Zusatz von Natronlauge färbt sich die Lösung unter Sauerstoffaufnahme von der Oberfläche her erst grün, dann braun und schwarz, besonders beim Schütteln.

4. Durch essigsaures Blei wird das Brenzcatechin gefällt, das Filtrat giebt keine Reactionen mehr.

X. Indigblau. Indican = Indoxylschwefelsaures Kali



a) Indigblau $C_{16}H_{10}N_2O_2$.

1. Man erhitzt etwas feingepulverten käuflichen Indigo ausgebreitet in einer Porzellanschale oder in einer Metallschale vorsichtig. Die Oberfläche bedeckt sich mit einem Haufwerk purpurfarbener Krystalle von Indigoblau.

2. Man erhitzt eine Probe im trockenen Reagensglas. Das Glas erfüllt sich mit purpurfarbigem Dampf, ähnlich dem Joddampf. Ein Theil des Indigo verkohlt, ein anderer sublimirt; dabei geht jedoch stets ein Antheil in das isomere Indigoroth über (Rosin).

3. Man erwärmt eine Probe mit Chloroform: blaue Lösung.

4. Man erhitzt eine Probe mit concentrirter Schwefelsäure, lässt völlig erkalten, giesst dann in Wasser: blaue Lösung von Indigoblauschwefelsäure und Phoenicinschwefelsäure. Dieselbe wird filtrirt und spectroskopisch untersucht: starker Absorptionsstreifen zwischen C und D, mehr nach D.

b) Nachweis von Indican.

1. Jaffe'sche Indicanprobe. Man versetzt den Harn mit dem gleichen Volumen Salzsäure, dann tropfenweise unter fortdauerndem Umschütteln mit verdünnter Chlorkalklösung (1 : 20). Setzt man dann etwa 1 ccm Chloroform hinzu und schüttelt, so färbt sich das Chloroform blau unter Aufnahme des abgespaltenen Indigoblau's. Die Quantität des Chlorkalks ist schwer zu bemessen, ein Ueberschuss kann Indigoblau oxydiren, die Reaction verläuft in jedem Falle langsam und erfordert einiges Zuwarten. — Indicanreiche Harne färben sich direct grün, selbst blau, indicanärmere thun dieses nicht. Häufig tritt statt bläulicher, violette Färbung ein, welche von Chloroform nicht aufgenommen wird. Sie beruht nach Rosin auf Indigoroth oder auf Urorosein. Normaler Harn färbt sich in der Regel violet bis rothviolet, giebt jedoch an Chloroform Indigoblau ab. Stark gefärbte Harne, z. B. icterische, sind vor Anstellung der Reaction durch Zusatz von wenig Bleiessig zu entfärben und zu filtriren.

2. Modification der Indicanprobe nach Obermayer. Der Harn wird mit nicht zu viel Bleizuckerlösung ausgefällt, durch ein trockenes Filter filtrirt, das Filtrat mit dem gleichen Volumen rauchender Salzsäure, welche in 1000 Theilen 2—4 Theile Eisenchlorid enthält, 1—2 Minuten stark durchgeschüttelt, dann mit 1 ccm Chloroform geschüttelt. Das Eisenchlorid hat den Vorzug, dass ein Verlust an Indigoblau durch Oxydation nicht stattfinden kann.

XI. Urobilin

von Jaffe im Harn entdeckt (Fieberharn, Stauungsharn). Nachweis:

1. Eine Harnprobe wird spektroskopisch untersucht: stark urobilinhaltige Harne zeigen oft direct den charakteristischen Absorptionsstreifen an der Grenze von Grün und Blau zwischen den Linien b und F (siehe die Spectraltafel No. 7). Mitunter ist die Absorption deutlicher, wenn man einen Tropfen Salzsäure hinzusetzt. Nicht selten ist die Lichtabsorption so stark, dass man den Harn mit dem mehrfachen Volumen Wasser verdünnen muss, um einen deutlichen Absorptionsstreifen zu erhalten.

2. Eine zweite Probe versetzt man mit Ammoniak, filtrirt nach einigen Minuten von dem entstandenen Phosphatniederschlag ab und versetzt das Filtrat mit einigen Tropfen Chlorzinklösung: bei starkem Urobilingehalt bemerkt man grüne Fluorescenz, die spektroskopische Untersuchung zeigt fast denselben Absorptionsstreifen (etwas näher an b).

3. 10—20 ccm Harn säuert man mit einigen Tropfen Salzsäure an, schüttelt dann gelind mit 5—10 ccm Amylalkohol. Der Amylalkoholauszug wird spectroskopisch untersucht. Nach Zusatz einiger Tropfen Chlorzinklösung (1 g $ZnCl_2$ in 100 ccm ammoniakalischen Alkohol) zeigt der Auszug Fluorescenz (Nencki und Rotschy).

4. Eine vierte Probe versetzt man im Reagensglas mit einigen ccm Chloroform, mischt wiederholt durch unter Vermeidung von zu starkem Schütteln, trennt das Chloroform ab und versetzt es mit einem Tropfen alkoholischer Chlorzinklösung, etwaige Trübung ist durch Zusatz von Alkohol absolut. aufzuhellen: das Chloroform färbt sich rosenroth mit grüner Fluorescenz (E. Wirsing[1]).

---

1) Verhandl. der Würzb. phys.-med. Gesellsch. N.-F. XXVI. No. 3.

Erweist sich das Urobilin so nicht nachweisbar, so verfährt man folgendermassen:

1. 200 ccm Harn fällt man mit bas. Bleiacetat völlig aus, filtrirt ab, wäscht ein Mal mit Wasser nach, trocknet den Niederschlag bei gelinder Wärme, zerreibt ihn in der Reibschale mit Alkohol und 5 g Oxalsäure, lässt 12 bis 24 Stunden stehen und filtrirt (nimmt man Alkohol absol., so ist das Trocknen des Niederschlages entbehrlich, es genügt dann, ihn auf Filtrirpapierunterlage gut absaugen zu lassen). Eine Portion des Filtrats macht man mit Ammoniak alkalisch, filtrirt von dem ausfallenden oxalsauren Ammon ab und setzt einen Tropfen Chlorzinklösung hinzu: grüne Fluorescenz, Absorptionsstreifen. Nicht selten aber treten diese Erscheinungen nicht deutlich ein, dann schüttelt man das alkoholische Filtrat zur Reinigung im Schütteltrichter mit etwa 20 ccm Chloroform und so viel Wasser, dass das Chloroform sich gut absetzt. Man trennt dasselbe ab, filtrirt durch ein trockenes Filter, untersucht spektroskopisch vor und nach Zusatz von einem Tropfen alkoholischer Chlorzinklösung.

Der Harn darf vor der Untersuchung nicht zu lange gestanden haben, da das Urobilin beim Stehen in eine Modification übergeht, welcher die wesentlichsten Eigenschaften des Urobilins fehlen. Dieses geschieht selbst bei stark urobilinhaltigen Harnen.

2) 50 ccm Harn werden mit ebensoviel vollkommen reinem Aether, der weder Alkohol noch Säure enthalten darf, sanft durchgeschüttelt, der ätherische Auszug verdunstet und der Rückstand in 2—3 ccm Alkohol absolut. aufgenommen. Die Lösung zeigt grüne Fluorescenz und den Absorptionsstreifen. Ihre Farbe ist auffallender Weise oft rein gelb.

XII. Nachweis des nicht oxydirten Schwefels.

Man übergiesst in einem Schälchen ein Stückchen Zink mit Salzsäure, lässt die Säure einige Zeit einwirken, giesst dann die Salzsäure ab und spült das Zink mit

Wasser ab. Man bringt dann das Zink in ein Kölbchen, giesst ca. 50 ccm Harn und so viel Salzsäure hinzu, dass sich Wasserstoff entwickelt und klemmt mittelst eines nicht ganz schliessenden Korks im Halse des Kolbens einen mit Bleiacetatlösung getränkten Streifen Fliesspapier fest. Derselbe bräunt resp. schwärzt sich nach einiger Zeit durch Bildung von Schwefelblei. Nur der neutrale Schwefel des Harns giebt mit nascirendem Wasserstoff Schwefelwasserstoff, nicht die Schwefelsäure oder Aetherschwefelsäure.

XIII. Nachweis von Pepsin.

Man theilt den zu untersuchenden Harn — etwa 50 ccm — in 2 gleiche Theile, erhitzt die eine Hälfte im Kölbchen bis zum Sieden und lässt erkalten; die zweite Hälfte wird nicht erhitzt. Zu jeder der beiden Portionen setzt man 5—6 Tropfen Salzsäure. 10 ccm des so vorbereiteten Harns werden im Reagensglas mit einer Fibrinflocke versetzt und bei 40° digerirt. Man setzt zweckmässig von jeder Harnportion zwei Proben an. In der nicht gekochten Portion löst sich die Fibrinflocke auf, und zwar je nach dem Pepsingehalt in längerer oder kürzerer Zeit, in der gekochten nicht, der nicht erhitzte Harn giebt dann nach dem Neutralisiren mit verdünnter Natriumcarbonatlösung, Aufkochen und Filtriren Biuretreaction, der gekochte nicht.

XIV. Nachweis von Eiweiss.

1. Man erhitzt eine Probe des klaren, vorher filtrirten Harns zum Sieden. Bleibt er dabei klar und seine Reaction sauer, so ist kein Albumin darin. Wird er trüb, so kann die Trübung entweder auf Ausscheidung von Albumin oder von Calciumphosphat beruhen. Zur Entscheidung säuert man ganz leicht mit Essigsäure an: wird der Harn dabei klar, so bestand die Trübung aus Calciumphosphat und der Harn ist frei von Albumin,

bleibt die Trübung dagegen und ballt sie sich beim Stehen zusammen, so ist der Harn eiweisshaltig. Ein Zweifel kann nur entstehen, wenn die bleibende Trübung gleichmässig und sehr gering ist. In diesem Falle kann sie auf einem Gehalt des Harns an Mucin oder Nucleoalbumin beruhen. Dieses ist anzunehmen, wenn sich der Harn beim Ansäuern mit Essigsäure schon in der Kälte trübt. Ist der Harn beim Kochen klar geblieben, reagirt aber stark alkalisch — ein seltener Fall —, so kann er Eiweiss enthalten, auch in diesem Falle giebt Zusatz von Essigsäure die Entscheidung.

2. Statt der Essigsäure kann ebenso zum Ansäuern des gekochten Harns Salpetersäure benutzt werden.

3. Man versetzt den Harn mit einem Drittel seines Volumens Salpetersäure. Bleibt er dabei klar (die Trübung tritt bei Spuren von Eiweiss erst allmälig ein), so ist er eiweissfrei, wird er trüb, so kann die Trübung aus Eiweiss bestehen oder aus harnsauren Salzen, Albumose, Harzsäuren nach Gebrauch von Balsamen oder Sandelholzöl. Bleibt die Trübung beim Erwärmen bestehen, so besteht sie aus Eiweiss.

4. Man setzt ein Drittel Volumen concentrirter Chlornatriumlösung hinzu, säuert mit Essigsäure an bis zur deutlich sauren Reaction und erhitzt zum Sieden. Trübung resp. Niederschlag zeigt Eiweiss an (Mucin bleibt in Lösung).

5. Man säuert mit Essigsäure an und setzt einige Tropfen Ferrocyankaliumlösung hinzu: Trübung beweist Eiweiss. (Sehr feine Reaction, jedoch nur verwendbar, wenn der Harn auf Zusatz von Essigsäure allein klar bleibt; kann ausserdem auch bei Albumosegehalt eintreten.)

Das ausgefällte Eiweiss kann, abfiltrirt und ausgewaschen, zu Farbenreactionen dienen (siehe S. 93).

Die Untersuchung auf Globulin und Albumin wird wie beim Blutserum ausgeführt (S. 161), der Harn vorher mit Ammoniak alkalisirt.

XV. Nachweis von Albumose.

Man prüft den Harn zuerst auf Eiweiss; ist er davon frei, so kann man direct auf Albumose untersuchen, enthält er Eiweiss, so entfernt man dieses nach XIV 1. unter Anwendung von Essigsäure und lässt völlig erkalten. Zum Nachweis von Albumose versetzt man den Harn mit Essigsäure bis zur deutlichen sauren Reaction und setzt concentrirte Kochsalzlösung hinzu: tritt dabei Trübung ein, welche sich beim Erhitzen aufhellt, beim Erkalten wiederkehrt, so enthält der Harn Albumose, tritt dagegen keine Trübung ein, auch wenn ein dem angewendeten Harn gleiches Volumen Kochsalzlösung hinzugefügt ist, so ist der Harn frei von Albumose. Zur Einübung der Methode 0,3 Albumose auf 100 ccm Harn.

XVI. Nachweis von Pepton.

Man untersucht den Harn auf Eiweiss und Mucin resp. Nucleoalbumin (durch Ansäuern mit Essigsäure für sich und nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser), ist er davon frei, so kann er direct auf Pepton untersucht werden.

500 ccm des Harns (mit einem Gehalt von 0,25 g käuflichem Pepton) mit 50 ccm Salzsäure versetzt, dann mit Phosphorwolframsäure gefällt, bis der Niederschlag sich nicht mehr vermehrt, auch nicht nach weiterem Salzsäurezusatz, sofort oder nach kurzem Stehen abfiltrirt (lässt man zu lange stehen, so bilden sich röthliche Ausscheidungen, die weiterhin störend wirken), der Niederschlag wird auf dem Filter mit verdünnter Schwefelsäure (3 bis 5 ccm Schwefelsäure auf 100 Wasser) gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft, dann noch feucht mit überschüssigem festen Barythydrat innig verrieben, nach Zusatz von Wasser kurze Zeit gelind erwärmt und filtrirt. Das Filtrat dient zur Anstellung der Biuret-Probe mit Natronlauge und Kupfersulfat oder besser Kupfernitrat, da das im

ersteren Fall sich ausscheidende Baryumsulfat störend wirkt. Die Farbe ist nicht immer rein violet, sondern oft nur schmutzig-röthlich, selbst gelbroth. Ist der Harn eiweisshaltig, so wird er mit Natriumacetat und soviel Eisenchlorid versetzt, dass die Flüssigkeit blutrothe Farbe hat, die saure Reaction durch Zusatz verdünnter Natronlauge bis zur neutralen oder ganz schwach sauren abgestumpft, zum Sieden erhitzt. Das Filtrat darf mit Essigsäure + Ferrocyankalium weder Trübung noch Blaufärbung geben (geringe Blaufärbung ist schwer auszuschliessen und ohne Bedeutung). Ist der Harn mucinhaltig resp. nucleoalbuminhaltig, so fällt man ihn mit wenig neutralem essigsaurem Blei, sodass ein dichter flockiger Niederschlag entsteht, und fällt dann entweder gleich mit Phosphorwolframsäure oder behandelt ihn erst noch mit Ferrichlorid oder Natriumacetat, letzteres jedenfalls, wenn der Harn auch Eiweiss enthält. — Die Methode betrifft nicht nur das Pepton im Sinne Kühne's, sondern auch das albumosehaltige Pepton.

XVII. Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$.

Auch Glucose, Harnzucker, Dextrose genannt, leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, schwer löslich in absolutem. Schmelzpunkt des wasserfreien Traubenzuckers[1]) 146°. Die Lösung des Traubenzuckers ist rechtsdrehend.

1. Eine Probe wird im trockenen Reagensglas vorsichtig erhitzt. Der Traubenzucker schmilzt unter Gelbfärbung, stärker erhitzt färbt sich die Schmelze dunkelbraun. Eigenthümlicher Geruch: sog. Caramelgeruch. Nach dem Erkalten löst man den Rückstand in Wasser: tiefbraune Lösung (Zuckercouleur).

2. Eine kleine Quantität Traubenzucker und ein Stück-

---

1) Wasserhaltig krystallisirt den Traubenzucker mit einem Mol. Krystallwasser: $C_6H_{12}O_6 + H_2O$.

chen Kalihydrat bringt man in ein Reagensglas, setzt einige Tropfen Wasser hinzu und erhitzt: lebhafte Reaction und Braunfärbung. Nach völligem Erkalten vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert: Caramelgeruch.

3. Trommer'sche Probe; 4. Wismuthprobe; 5. Ferricyankaliumprobe; 6. Silberprobe; 7. Indigoprobe; 8. Gährungsprobe. Vergl. hierüber Milchzucker. Zu allen Reactionen dienen 2 Lösungen, A und B. A bestehend aus 4 g Traubenzucker in 200 Wasser gelöst = 2 pCt.; B 20 ccm von A verdünnt auf 200 = 0,2 pCt.

Probe 7 wird nur mit B angestellt.

9. Phenylhydrazinprobe. In 100 ccm Traubenzuckerlösung von 1 pCt. löst man 2,5 g salzsaures Phenylhydrazin und 5 g essigsaures Natron unter Schütteln, filtrirt, erhitzt $^3/_4$ Stunden auf dem Wasserbad und lässt allmälig erkalten: krystallinischer, aus lebhaft gelb gefärbten Nadeln bestehender Brei von Phenylglucosazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$. Dasselbe wird abfiltrirt, gewaschen, eine Probe getrocknet und der Schmelzpunkt bestimmt, derselbe liegt, wenn die Verbindung ganz rein ist, bei 204°. Wird er erheblich tiefer gefunden, wie beim diabetischen Harn sehr häufig, so verreibt man die trockene Substanz mit etwas Alkohol absolut, filtrirt ab, wäscht mit Alkohol absolut., dann mit Aether oder man löst den Niederschlag in gewöhnlichem Alkohol, giesst ihn in das mehrfache Volum heisses Wasser und erhitzt die Mischung zum Sieden, bis sie nicht mehr nach Alkohol riecht. Die Zuckerarten geben alle Osazone. Dieselben unterscheiden sich meistens durch ihren Schmelzpunkt.

10. Reaction von Molisch. 10 Tropfen oder $^1/_2$ ccm Zuckerlösung von 0,2 pCt. und 0,02 pCt. versetzt man mit 1 Tropfen alkoholischer oder methylalkoholischer Lösung von α-Naphthol und lässt vorsichtig 1 ccm concentrirte Schwefelsäure an der Wand des Reagensglases herunter-

fliessen. An der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten entsteht ein schön violetroth gefärbter Ring, der bei leichtem Schütteln an Breite und Intensität zunimmt. — Die Reaction von Molisch ist eine allgemeine und kommt nicht allein den Zuckerarten, sondern sämmtlichen Kohlehydraten zu.

Nachweis von Traubenzucker im Harn.

4 g Traubenzucker werden in 100 ccm eines Harns mittlerer Concentration gelöst (spec. Gewicht nicht unter 1017): Lösung A. 10 ccm von Lösung A werden mit 90 ccm desselben Harns gemischt. Lösung B. Ein Theil des Harns wird reservirt zu Controllproben. Man stellt die Trommer'sche Probe, die Wismuthprobe, die Silberprobe und die Indigoprobe mit diesen Lösungen und dem Harn als Controlle an. Die Trommer'sche Probe wird einmal mit viel und einmal mit wenig Kupfersulfatzusatz ausgeführt.

Nur mit der schwächeren Lösung B und dem Controllharn werden folgende Proben gemacht:

1. Gährungsprobe.

2. Phenylhydrazinprobe. 50 ccm mit 2 g salzsaurem Phenylhydrazin und 4 g essigsaurem Natron erhitzt.

3. Reaction von Molisch mit steigenden Verdünnungen in der von Udránsky eingeführten Form. Einen Tropfen der Harn-Zuckerlösung B versetzt man mit 10 Tropfen ($^1/_2$ ccm) Wasser, 1 Tropfen α-Naphthollösung und 1 ccm Schwefelsäure; ebenso verfährt man mit dem Controllharn. Beide Harne werden dann verdünnt und ebenso behandelt. Im Allgemeinen giebt normaler Harn auf das Fünffache verdünnt, noch eine Andeutung von Reaction. Tritt die Reaction noch bei stärkerer Verdünnung ein, so ist der Kohlehydratgehalt vermehrt. Da diese Vermehrung nicht nothwendig Zucker zu sein braucht und die Grenze für den normalen Kohlehydratgehalt keine fest-

stehende ist, so ist die Probe nicht als entscheidend zu betrachten.

4. Reaction mit Nylander's Wismuthlösung. 5 ccm Harn, 0,5 ccm Wismuthlösung einige Minuten gekocht. Die Harnzuckerlösung B wird schwarz, der Controllharn nicht. Manche concentrirte Harne färben sich indessen schwärzlich, ohne Zucker zu enthalten; ebenso chrysophansäurehaltige.

XVIII. Prüfung von diabetischem Harn auf Acetessigsäure $CH_3-CO-CH_2-COOH$.

1. Man versetzt eine Probe des Harns direct mit Eisenchloridlösung. Die Quantität desselben darf nicht zu gering sein, da das Eisenchlorid zunächst zur Bildung von Ferriphosphat (grauer Niederschlag) verbraucht wird: Rothfärbung deutet auf Acetessigsäure.

2. Man säuert den Harn — ca. 50 ccm, unter Umständen genügen auch schon 10 ccm — mit verdünnter Schwefelsäure an, schüttelt mit dem gleichen Volumen Aether, trennt den Aether ab und schüttelt ihn mit wenig stark verdünnter Eisenchloridlösung. Bei Gegenwart von Acetessigsäure färbt sich die wässerige Schicht violetroth.

XIX. Aceton $CH_3-CO-CH_3$.

Wasserhelle, angenehm riechende, mit Wasser, Alkohol, Aether in jedem Verhältniss mischbare Flüssigkeit von 58^0 Siedepunkt. Zu 250 ccm Harn setzt man einige Tropfen Aceton, dann einige Tropfen Salzsäure, destillirt etwa 50 ccm ab und macht mit dem Destillat folgende Reactionen:

1. Die Jodoformprobe. Man setzt einige Tropfen Natronlauge hinzu, dann Jodjodkaliumlösung. Die Flüssigkeit wird alsbald weisslich-trüb, zeigt Geruch nach Jodoform (CHJ_3). Beim Stehen scheidet sich Jodoform ab. Mikroskopische Untersuchung desselben.

2. Die Probe von Legal. Man versetzt eine Probe

des Destillates mit soviel Nitroprussidnatriumlösung (frisch herzustellen), dass die Flüssigkeit deutlich gefärbt erscheint, dann mit etwas Natronlauge: die Flüssigkeit wird rubinroth. Säuert man jetzt mit Eisessig an, so wird die Farbe mehr violet.

3. Gunning'sche Probe. Man versetzt eine Probe mit einigen Tropfen Quecksilberchlorid, dann mit Natronlauge, schüttelt durch und filtrirt durch ein dichtes Filter. Die Flüssigkeit muss ganz klar sein. Das Filtrat überschichtet man mit Schwefelammonium. An der Berührungsstelle entsteht ein grauschwarzer Saum von Schwefelquecksilber. Die Reaction beruht auf der Fähigkeit des Acetons, Quecksilberoxyd zu lösen, doch thut dieses auch Aldehyd (v. Jaksch).

XX. Nachweis von Gallenfarbstoff.

1. Gmelin'sche Probe. Auf einige ccm Salpetersäure, die etwas salpetrige Säure enthält, im Reagensglas lässt man vorsichtig, am besten aus einer Pipette icterischen Harn auffliessen: Farbenringe an der Berührungsstelle und zwar von oben nach unten: grün, blau, violet, roth.

2. Modification der Gmelin'schen Probe nach Rosenbach. Man filtrirt eine Quantität Harn, lässt das Filter auf Filtrirpapier absaugen und benetzt die innere Seite des noch feuchten Filters mit der bei 1 gebrauchten Salpetersäure.

3. Man macht den Harn mit einigen Tropfen Natriumcarbonat alkalisch und versetzt tropfenweise mit Chlorcalciumlösung, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit nach dem Umschütteln keine merkliche Färbung mehr zeigt resp. keine andere, als die normale Harnfärbung.

Den entstandenen Niederschlag filtrirt man ab, wäscht gut aus, bringt ihn in ein Reagensglas, übergiesst mit Alkohol und bringt den Niederschlag durch Zusatz von Salzsäure unter Umschütteln in Lösung. Kocht man die

klare Lösung, so färbt sie sich bei Gegenwart von Gallenfarbstoff grün bis blau, bei Abwesenheit desselben bleibt sie ungefärbt. Man lässt völlig erkalten und setzt dann Salpetersäure hinzu. Die grüne Lösung wird blau, violet, roth.

Die Gmelin'sche Probe kann zu Zweifeln resp. Irrthümern führen, wenn der Harn stark indicanhaltig ist. Diese sind ausgeschlossen durch die vorgängige Isolirung des Gallenfarbstoffs nach 3. Ausserdem gelingt die Probe 3 auch öfters, wenn 1 kein Resultat giebt.

4. Man säuert eine Probe mit Essigsäure an und schüttelt mit Chloroform. Dasselbe färbt sich gelb.

XXI. Nachweis von gelöstem Blutfarbstoff[1]).

Von 400 ccm normalen Harns versetzt man 300 ccm mit 2 ccm eines zum zehnfachen Volumen verdünnten Blutes, schüttelt gut durch, 100 ccm reservirt man zu Controllproben. Die Farbe des mit Blut versetzten Harns lässt Blutfarbstoffgehalt nicht direct vermuthen.

1. Spectroskopische Untersuchung direct.

2. Heller'sche Probe. Man macht eine Probe mit Natronlauge stark alkalisch, erhitzt zum Sieden und lässt stehen. Der am Boden des Reagensglases sich ansammelnde Phosphatniederschlag ist durch Hämatin blutroth gefärbt. Controlle mit normalem Harn.

3. 100 ccm des Harns versetzt man zur Erhöhung des Eiweissgehalts mit einigen Ccm stark eiweisshaltigen Harns, erhitzt zum Sieden, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht aus. Man verreibt den Niederschlag in einer Reibschale mit ca. 20 ccm Alkohol absolut. unter Zusatz einiger Tropfen concentrirter Schwefelsäure, erhitzt die Mischung im Kolben im Wasserbad zum Sieden, filtrirt. Das erkaltete Filtrat macht man mit Natronlauge alkalisch und setzt einige Tropfen Schwefelammonium hinzu. Die

1) Oxyhämoglobin und Methämoglobin.

Flüssigkeit zeigt jetzt bei der spectroskopischen Untersuchung die äusserst charakteristischen Streifen des reducirten Hämatin's (Hoppe-Seyler's Hämochromogen). Siehe das Kapitel „Blut", S. 156.

4. Man setzt zu dem Harn alkoholische Lösung von Guajakharz (etwas Guajakharz in Alkohol gelöst) bis zur bleibenden Trübung, dann etwas altes Terpentinöl, schüttelt gut durch. Beim Stehenlassen und wiederholtem Schütteln färbt sich die Mischung bezw. das Terpentinöl allmälig bläulich. Beim Schütteln derselben mit Aether geht ein violetter Farbstoff in die Aetherlösung, ein blauer bleibt in der wässerigen Flüssigkeit. Beide erblassen allmälig. Controlle mit dem genuinen Harn.

XXII. Nachweis von Hämatoporphyrin.

30—50 ccm hämatoporphyrinhaltiger Harn wird mit alkalischer Chlorbaryumlösung (Gemisch gleicher Volumina kaltgesättigter Barythydratlösung und 10procent. Chlorbaryumlösung) vollständig ausgefällt, der Niederschlag einige Mal mit Wasser, dann einmal mit Alkohol absolutus gewaschen, möglichst abtropfen gelassen. Den feuchten Niederschlag bringt man in eine kleine Reibschale, setzt etwa 6—8 Tropfen Salzsäure, eventuell noch so viel Alkohol absolutus hinzu, dass ein dünner Brei entsteht, verreibt gut, lässt einige Zeit stehen oder erwärmt gelinde auf dem Wasserbad und filtrirt durch ein trockenes Filter. Liefert die Mischung zu wenig Filtrat, so wäscht man mit etwas Alkohol nach, jedoch ist es zweckmässig, im Ganzen nicht mehr wie 8—10 ccm Alkoholauszug herzustellen. Man kann auch den Farbstoff aus dem mit Wasser und Alkohol gewaschenen Niederschlag durch wiederholtes Aufgiessen eines erwärmten Gemisches von etwa 10 ccm Alkohol absolut. und 6 bis 8 Tropfen Salzsäure ausziehen. — Der Alkoholauszug ist roth gefärbt und zeigt die beiden charakteristischen Streifen des Hämatoporphyrin in saurer Lösung (siehe die Spectral-

tafel No. 6). Macht man die Lösung ammoniakalisch, so nimmt sie einen gelblichen Farbenton an und zeigt nunmehr die 4 Absorptionsstreifen des Hämatoporphyrins in alkalischer Lösung.

Untersuchung auf anorganische Bestandtheile.

I. Nachweis der Chloride.

Man säuert den Harn mit einigen Tropfen Salpetersäure an und setzt dann Silbernitrat hinzu: je nach dem Gehalt des Harns an Chloriden entsteht entweder eine starke weisse Trübung, welche sich beim Schütteln zu weissen käsigen Flocken von Chlorsilber $AgCl$ zusammenballt (normales Verhalten) oder nur eine leichte Trübung (Fieberharn).

II. Nachweis der Sulfate.

Man säuert den Harn mit Salzsäure an und setzt dann Chlorbaryum hinzu: starke weisse Trübung von Baryumsulfat $BaSO_4$ (normales Verhalten) oder nur leichte schleierhafte Trübung (nach Gebrauch resp. Resorption eines Uebermasses von Carbolsäure).

III. Nachweis der Aetherschwefelsäuren.

20 ccm Harn und 20 ccm alkalische Chlorbaryumlösung werden gemischt, filtrirt. Das Filtrat wird mit rauchender Salzsäure ($^1/_2$ Volumen) gekocht: Trübung durch sich ausscheidenden schwefelsauren Baryt, normaler Weise gering, bei abnorm grossem Gehalt an Aetherschwefelsäuren (aus verschiedenen Ursachen) erheblich.

IV. Nachweis von phosphorsauren Salzen.

a) Im Allgemeinen.

Circa 20 ccm Harn säuert man mit Essigsäure an und setzt Uranlösung hinzu: gelblich-weisser Niederschlag

von phosphorsaurem Uran bezw. phosphorsaurem Uranyl $(UrO)_2HPO_4$.

b) Getrennter Nachweis der an Alkalimetalle und an Erdalkalimetalle gebundenen Phosphorsäure.

50 ccm Harn werden mit Ammoniak alkalisirt, nach einigem Stehen von dem sich bildenden Niederschlag von Erdphosphaten abfiltrirt. Das Filtrat enthält die an Alkalimetalle gebundene Phosphorsäure, nachweisbar durch Ansäuern mit Essigsäure und Zusatz von Uranlösung. Den Niederschlag löst man nach dem Auswaschen durch Aufgiessen von Essigsäure: in der Lösung ist gleichfalls Phosphorsäure durch Uranlösung nachweisbar.

V. Nachweis der Ammonsalze.

Man bringt 25 ccm Harn und etwa ebensoviel Kalkmilch in den Schlösing'schen Apparat, ferner in das zur Absorption des Ammoniaks bestimmte Schälchen 5 ccm Wasser, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, lässt 48 Stunden stehen. In dem Wasser ist alsdann Ammoniak in der gewöhnlichen Weise nachzuweisen (siehe S. 74).

VI. Nachweis von Jodkalium.

Harn, nach Gebrauch von Jodkalium entleert, oder ein solcher, dem 2 p. M. Jodkalium hinzugesetzt worden, wird im Reagensglas mit salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure angesäuert, dann einige ccm Chloroform hinzugesetzt und geschüttelt: das Chloroform färbt sich violet. Bei stark indicanhaltigem Harn können Irrthümer entstehen durch Bildung von Indigoroth und Indigoblau. Um diese auszuschliessen, setzt man nunmehr zu der Probe noch etwas Stärkekleister und schüttelt durch. An der Berührungsstelle des Chloroforms und des Harns entsteht ein Saum von blauer Jodstärke.

VII. Nachweis von Bromkalium.

10—20 ccm eines nach Gebrauch von Bromkalium entleerten Harns oder eines solchen, der 2 p. M. Bromkalium enthält, werden mit kohlensaurem Natron alkalisirt, mit etwa 3 g Kalisalpeter versetzt, im Silber- oder Platinschälchen verdampft, dann stärker erhitzt bis zum Schmelzen und völligem Weisswerden der Schmelze. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in Wasser gelöst, mit Salzsäure stark angesäuert (nicht Schwefelsäure), dann mit Chloroform geschüttelt: das Chloroform färbt sich gelb. Bleibt die Färbung aus, so setzt man zur Sicherheit noch etwas Chlorwasser hinzu und schüttelt abermals.

VIII. Nachweis von Quecksilber.

Methode von Fürbringer. — 500 ccm Harn versetzt man mit 1—2 ccm einer Quecksilberchloridlösung von 1 p.M., säuert mit 10 ccm Salzsäure an, erwärmt auf 60—80° und digerirt dann etwa eine Viertelstunde lang mit $^1/_4$—$^1/_2$ g möglichst aufgefaserter Messingwolle, giesst den Harn ab, spült die Messingwolle wiederholt mit warmem Wasser, dann mit Alkohol, schliesslich 2 Mal mit Aether ab. Hierauf bringt man dieselbe, in ein Röllchen gedreht, in eine etwa 8 mm weite, auf einer Seite zugeschmolzene, etwa 10 cm lange Glasröhre und zieht die Röhre in einiger Entfernung von der Messingwolle capillar aus. Man erhitzt die Messingwolle gelind von unten nach oben fortschreitend: es bilden sich Beschläge, die man bis in die Capillare treibt. Dieselben bestehen keineswegs allein aus Quecksilber sondern auch aus Zinkoxyd, mitunter schlagen sich auch Wassertröpfchen nieder. Zur Erkennung des Quecksilbers muss man dasselbe in Quecksilberjodid überführen. Dieses geschieht am besten auf folgendem Wege: man schneidet die Röhre unten ab, entfernt das Röllchen von Messingwolle, bringt dann in den oberen Theil der Röhre ein Körnchen Jod, wandelt dieses durch gelindes Er-

wärmen in Joddampf um, bläst mit Hülfe einer Glasröhre leise in die obere Oeffnung der Röhre. Der Joddampf ist dann genöthigt über das Quecksilber zu streichen und wandelt dieses in Quecksilberjodid um. Man untersucht die Röhre bei schwacher Vergrösserung: besonders characteristisch ist die Verwandlung des gelben Quecksilberjodids, falls dieses vorhanden, in rothes bei Berührung mit einem eingeführten Platindraht sowie die Flüchtigkeit des Quecksilberjodids und seine krystallinische Beschaffenheit.

Quantitative Bestimmungen.

I. Bestimmung des Harnstoffs nach Liebig.

a) Herstellung der Lösung.

Man löst 43 g gelbes Quecksilberoxyd = Hydrargyrum oxydatum flavum via humida paratum — (rothes ist nicht brauchbar) — in der Reibschale in einem Gemisch von 100 ccm Salpetersäure und ebensoviel Wasser, bringt die Lösung sammt dem etwa noch ungelösten Quecksilberoxyd in eine Abdampfschale, erhitzt im Wasserbad und verdampft zum dünnen Syrup, verdünnt allmälig mit kleinen Portionen Wasser bis zu einem Volumen von 550 ccm, lässt bis zum nächsten Tage stehen und filtrirt durch ein nicht angefeuchtetes Filter.

b) Feststellung des Titers.

Hierzu bedarf es einer genau 2proc. Harnstofflösung. Man prüft möglichst reinen Harnstoff auf seine Reinheit. Die wässrige Lösung darf weder durch Salpetersäure + Silbernitrat, noch durch Salzsäure + Chlorbaryum getrübt werden; beim Kochen nach Zusatz von kohlensaurem Natron darf sie kein Ammoniak entwickeln. Genügt der Harnstoff diesen Proben nicht, so muss er aus Alkohol absolut. umkrystallisirt werden.

Weiterhin muss der Harnstoff in jedem Fall von dem etwa anhängenden hygroscopischen Wasser befreit,

bezw. auf völlige Trockenheit geprüft werden. Zu dem Zweck schüttet man etwa 2½ g Harnstoff auf ein grosses Uhrglas, wägt denselben mit Uhrglas genau, bringt in den Exsiccator und wägt nach 24 Stunden wieder. Ist Gewichtsconstanz (Differenz von 0,5 mg zulässig) vorhanden, so kann der Harnstoff sofort Verwendung finden, im anderen Fall bringt man das Uhrglas mit Harnstoff in den Exsiccator zurück, wägt nach 24 Stunden wieder. Von diesem Harnstoff werden auf einem vorher gewogenen Uhrglase 2,000 g genau abgewogen, dann unter Vermeidung von Verlusten in einen Trichter geschüttet, welchen man in ein 100 ccm-Kölbchen eingesetzt hat, das Uhrglas mit der Spritzflasche sorgfältig in den Trichter abgespritzt; der Harnstoff in dem Trichter vollends zur Lösung gebracht, der Trichter nochmals abgespritzt; etwa im Kolben noch ungelöst gebliebener Harnstoff durch vorsichtiges Umschwenken vollends in Lösung gebracht, nunmehr bis zur Marke destillirtes Wasser nachgefüllt und durchgeschüttelt.

Ist die Harnstofflösung fertig gestellt, so wird die Quecksilberlösung in eine Bürette gefüllt (falls dieselbe nicht trocken ist, wird sie mehrmals mit kleinen Quantitäten Quecksilberlösung ausgespült; diese Antheile können in die Lösung zurückgegossen werden, dieselbe muss natürlich gut umgerührt werden), der Stand der Flüssigkeit in der Bürette notirt. 10 ccm der Harnstofflösung bringt man in ein kleines Bechergläschen, lässt hierzu zunächst 17—18 ccm der Quecksilberlösung in einem continuirlichen Strahl zufliessen, rührt mit dem Glasstab gut um und prüft, ob schon Quecksilber im Ueberschuss in der Mischung vorhanden. Zu dem Zweck bringt man einen Tropfen der gut umgerührten Mischung in ein mit Natriumcarbonatlösung gefülltes Uhrglas, welches auf einer schwarzen Unterlage steht (man lässt seitlich einfliessen). Macht sich neben der weissgefärbten Quecksilber-Harnstoffverbindung eine deutliche Gelbfärbung bemerkbar, so ist der Endpunkt

erreicht, im anderen Fall setzt man etwa 0,3—0,5 ccm Quecksilberlösung mehr hinzu, prüft aufs Neue u. s. w.

Die erste Bestimmung ist nur eine orientirende, sie muss mehrmals wiederholt werden. Dabei ist es, wie Pflüger gezeigt hat, sehr wichtig, mit dem Zusatz der Quecksilberlösung auf einmal möglichst nahe an die Zahl der Cubikcentimeter heranzugehen, bei welcher die Endreaction eintritt. Man nimmt das Mittel der einzelnen Bestimmungen. In der Regel ist die Quecksilberlösung zu stark und muss verdünnt werden. Den erforderlichen Wasserzusatz x berechnet man nach der Formel $a : 20 - a = v : x$, $x = \frac{v\,(20-a)}{a}$ wobei v das Volumen der zu verdünnenden Quecksilberlösung, a die gebrauchte Anzahl ccm bedeutet. 10 ccm der Lösung entsprechen dann 0,1 Harnstoff.

c) Bestimmung im Harn.

Da der Harn stets Phosphorsäure enthält, die Phosphorsäure durch Quecksilberlösung aber gleichfalls gefällt wird, so besteht der vorbereitende Act der Harnstoffbestimmungen stets in der Ausfällung der Phosphorsäure. Zu dem Zweck mischt man 40—50 ccm Harn mit 20 bezw. 25 ccm Liebig'scher Barytmischung (Gemisch aus 2 Vol. Barytwasser und 1 Vol. Baryumnitratlösung), filtrirt durch ein nicht angefeuchtetes Filter in ein trockenes Gefäss. Vom Filtrat misst man 15 ccm entsprechend 10 ccm Harn ab. Die Titrirung ist ebenso auszuführen, wie bei der Harnstofflösung. Bezüglich des Zusatzes der Quecksilberlösung richtet man sich bei normalem Harn nach dem specifischen Gewicht und setzt zunächst soviel ccm Quecksilberlösung hinzu, als die beiden letzten Zahlen des specifischen Gewichts betragen. Die Anzahl der bis zur Erreichung der Endreaction gebrauchten ccm Quecksilberlösung drückt den Gehalt des Harns an Harnstoff in g für 1 l aus. Braucht man zur Endreaction erheblich weniger, als 30 ccm, so muss man

eine Correctur (nach Liebig) anwenden. Man dividirt die Differenz zwischen 30 und der wirklich gebrauchten Anzahl ccm durch 5. Diese Zahl stellt die Zehntelccm dar, welche man von der wirklich gebrauchten Anzahl ccm abziehen muss. Die ganze Bestimmung ist mindestens zweimal an demselben Harn auszuführen; ausserdem zweckmässig noch eine Bestimmung an einem Fieberharn, bei welchem die Erkennung der Endreaction schwieriger ist und auch die stärkere Concentration des Harns Schwierigkeiten herbeiführen kann (bei sehr concentrirtem Harn nimmt man gleiche Volumina Harn und Barytmischung, 15 ccm Filtrat entsprechen dann 7,5 ccm Harn), und an einem eiweisshaltigen Harn.

Entfernung von Eiweiss aus Harn.

100 ccm Harn werden in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt und die Reaction dabei ganz schwach sauer gehalten, ist sie es an sich nicht, so setzt man vorsichtig einen bis einige Tropfen Essigsäure hinzu. Das Eiweiss coagulirt dann in groben Flocken und vollständig aus. Man erhält einige Minuten in gelindem Sieden, lässt erkalten, giesst die Flüssigkeit unter sorgfältiger Vermeidung von Verlusten in ein Messkölbchen von 100 ccm, spült mit kleinen Mengen Wasser nach, so dass das Volumen von 100 ccm nicht überschritten wird, lässt völlig erkalten (Einsetzen in Wasser), ergänzt das noch bis zur Marke fehlende durch Wasserzusatz, filtrirt durch ein trockenes Filter. —

Die Liebig'sche Titrirung ergiebt annähernd den N-Gehalt des Harns ausgedrückt als Harnstoff, jedoch mit einem nicht direct bestimmbaren Fehler, verursacht durch den Gehalt des Harns an Chlornatrium, welches sich mit dem Quecksilbernitrat zu Quecksilberchlorid und Natriumnitrat umsetzt. Man pflegt, um diesen Fehler zu vermindern, eine gewisse Quantität Quecksilberlösung von der verbrauchten abzuziehen, 1 ccm bei dünnem Harn, 1,5 ccm

bei concentrirtem (sog. Correctur für Kochsalz), doch ist dieser Abzug ganz willkürlich.

Das im Vorhergehenden beschriebene, für klinische Zwecke ausreichende, einfache Verfahren hat durch Pflüger sehr bedeutende Verbesserungen erfahren; da jedoch die Beschreibung des Pflüger'schen Verfahrens zuviel Raum erfordern würde, so muss in dieser Beziehung auf die Originalarbeiten Pflüger's bezw. anf die ausführlichen Lehrbücher (namentlich Huppert's Harnanalyse) verwiesen werden.

II. Directe Bestimmung des N im Harn nach der Kjeldahl'schen Methode.

Diese Methode beruht auf der Ueberführung sämmtlicher N-haltiger Substanzen des Harns in Ammoniumsulfat durch Erhitzen mit Schwefelsäure, Abdestilliren des Ammoniaks in eine Säure von bekanntem Gehalt (Normalsäure) hinein und Ermittelung desjenigen Antheils der Säure, welcher nicht durch das Ammoniak neutralisirt ist.

Man bedarf hierzu also einer Normalsäure, resp. Halb- oder Viertelnormalsäure und einer Normallauge.

Zweckmässig ist Halbnormal-Oxalsäure.

Herstellung von Halbnormal-Oxalsäure.

Man wägt 31,5 g krystallisirte, nicht verwitterte, vollkommen reine Oxalsäure genau ab, schüttet dieselbe in eine Schale oder Becherglas, löst sie unter gelindem Erwärmen, giesst die Lösung durch einen Trichter in einen Literkolben, lässt völlig erkalten, füllt zum Vol. von 1 l genau auf, schüttelt gut durch[1]).

---

1) Man kann auch so verfahren, wie S. 233 bei der Herstellung der Harnstofflösung angegeben ist.

Herstellung der Halbnormal-Lauge.

80 g möglichst CO_2-freie Natronlauge von 1,34 spec. Gew. verdünnt man bis zu einem Volumen von 1100 ccm, mischt gut durch. Man füllt die Lauge mit den nöthigen Cautelen in eine Bürette, bringt andererseits 10 ccm Oxalsäurelösung in ein Bechergläschen, setzt einige Tropfen Rosolsäurelösung hinzu und lässt nun so lange Lauge hinzufliessen, bis der Endpunkt der Reaction erreicht ist, d. h. die Flüssigkeit eine nicht wieder schnell verschwindende rothe Farbe angenommen hat. Die Natronlauge muss dann so verdünnt werden, dass 10 ccm derselben genau 10 ccm Oxalsäurelösung entsprechen. Die Berechnung des erforderlichen Wasserzusatzes geschieht nach der bei der Harnstofftitrirung S. 234 angegebenen Formel.

Bei der Titerstellung verursacht der nie ganz fehlende CO_2-Gehalt der Natronlauge einen kleinen Fehler, da die freiwerdende Kohlensäure auf die Rosolsäure entfärbend einwirkt. Dieser Fehler lässt sich vermeiden, wenn man die Titerstellung in der Hitze vornimmt. Da man jedoch die eigentliche Titrirung bei der Kjeldahl'schen Bestimmung nicht in der Hitze vornehmen darf (es könnte NH_3 entweichen), so thut man gut, bei der Titerstellung auch nicht zu erhitzen. Auch durch Zusatz von etwas concentrirtem Barytwasser zur Natronlauge und Absetzenlassen lässt sich der Einfluss der CO_2 ausschliessen, jedoch hält eine solche Lösung ihren Titer nicht ganz constant. Für genauere wissenschaftliche Untersuchungen bedient man sich besser einer Normalschwefelsäure, deren Gehalt durch Ausfällung als Baryumsulfat bestimmt wird und einer Barytlösung, deren Titer jedesmal vor dem Versuch bestimmt wird.

Ausführung der Kjeldahl'schen Bestimmung.

1. Ueberführung der N-haltigen Substanzen in Ammoniumsulfat.

10 ccm Harn[1]) lässt man in ein Kölbchen von hartem

1) Bei concentrirterem Harn sind 5 ccm ausreichend.

Glas einfliessen, setzt dazu einige Tropfen Kupfersulfatlösung, dann ungefähr 10 ccm concentrirte reine Schwefelsäure und erhitzt so lange auf dem Sandbad, bis die Mischung farblos resp. grünlich geworden ist (etwa 1 Stunde), lässt völlig erkalten, setzt dann ca. 50 ccm Wasser hinzu (starke Erhitzung) und lässt wiederum völlig erkalten.

2. Abdestilliren des Ammoniaks in die Säure.

Man bringt zuerst in das Absorptionsgefäss 20 ccm Halbnormal-Oxalsäure. Dann giesst man die schwefelsaure Lösung durch einen Trichter in den Destillirkolben, spült den Erhitzungskolben und den Trichter reichlich mit Wasser nach, im Ganzen etwa mit 100 ccm, stellt die nöthigen Verbindungen am Destillirapparat her, giesst nunmehr, wiederum durch den Trichter, 40 ccm Natronlauge von 1,34 spec. Gew. in den Destillirkolben, entfernt schnell — ohne Nachspülen — den Trichter, schliesst den Kolben sofort mit dem am Destillirapparat befindlichen Stöpsel und erhitzt den Destillirkolben. Man destillirt so lange, bis die Flüssigkeit im Kolben in Folge der beginnenden Ausscheidung von Natriumsulfat anfängt, zu stossen. Man unterbricht die Destillation durch Abnehmen des Stöpsels vom Kolben, entfernt dann, nach dem Erkalten, den Gummistöpsel sammt der darin steckenden Glasröhre aus dem am Kühlrohr befindlichen Gummischlauch und spült gut mit Wasser nach.

3. Die Titrirung der Säure im Absorptionsapparat mit Natronlauge geschieht genau so, wie bei der Titerstellung. Die Anzahl der verbrauchten ccm Halbnormal-Lauge zieht man von 20 ab, die Differenz $\times$ 0,07 ergiebt den N-Gehalt des Harns in Procenten.

In der Regel wird vorgeschrieben, die Ueberführung der N-haltigen organischen Substanz in $(NH_4)_2SO_4$ dadurch zu vollenden, dass man zum Schluss der Erhitzung mit Schwefelsäure feingepulvertes Kaliumpermanganat in Substanz hinzusetzt, so lange, bis die schwefelsaure Lösung schwach grünliche Färbung angenommen hat.

Für den Harn ist dieser Zusatz kaum jemals erforderlich, dagegen kann er nöthig werden bei der N-Bestimmung in eiweisshaltigen Substanzen. Für diese und namentlich auch bei der Bestimmung des N im Fleisch, Fäces etc. ist es zweckmässig, das Kupferoxyd durch Quecksilberoxyd zn ersetzen, welches unzweifelhaft die Oxydation weit mehr befördert, wie das Kupferoxyd. Die Anwendung desselben führt jedoch zu einer Complication. Verfährt man unter Anwendung von Quecksilberoxyd einfach so, wie oben angegeben, so erhält man nicht allen Stickstoff als Ammoniak, weil die gebildeten Quecksilberamidverbindungen durch Natronlauge nicht vollständig zersetzt werden, man muss dieselben daher durch Schwefelwasserstoff zersetzen. Zweckmässig verfährt man so, dass man beim Erhitzen mit Schwefelsäure etwa 0,4 g Quecksilberoxyd (Hydrarg. oxydat. flav.) hinzusetzt und in den Destillationskolben nach dem Zusatz der Natronlauge oder des grössten Theils derselben 40 ccm Schwefelkaliumlösung giesst (40 g Schwefelkalium in 1 l. — Steht Schwefelkalium selbst nicht zur Verfügung, so erhält man eine annähernd richtige Lösung, wenn man 40 g geschmolzenes reines Kalihydrat in etwa 500 ccm Wasser löst, die Lösung in 2 gleiche Theile theilt, die eine Hälfte mit Schwefelwasserstoff sättigt, dann die andere Hälfte zusetzt und das Volumen der Flüssigkeit durch Wasserzusatz auf 1 l bringt oder indem man 50 ccm Natronlauge von 1,34 spec. Gew. mit Wasser verdünnt, mit Schwefelwasserstoff sättigt, dann 50 ccm derselben Natronlauge hinzusetzt und zum Volumen von 1 l auffüllt. Die in der Regel vorgeschriebene Anwendung von rauchender Schwefelsäure (Gemisch gleicher Theile rauchender und englischer Schwefelsäure) hat für den Harn keinen Zweck, da die kleine Quantität Schwefelsäureanhydrid durch das Wasser doch in das Hydrat übergeführt wird, dagegen ist ein solches Gemisch bei trocknen Substanzen zweckmässig, übrigens aber keineswegs unerlässlich.

III. Bestimmung der Harnsäure

gründet sich auf die Fällbarkeit der Harnsäure bei Gegenwart von Magnesiumsalzen durch ammoniakalische Silberlösung als Silbermagnesiumurat und die Löslichkeit des Chlorsilbers in Ammoniak. 200 ccm Harn, dessen specifisches Gewicht 1020 nicht überschreiten darf (ist er concentrirter, so muss er entsprechend verdünnt werden), versetzt man im Messcylinder zur Ausfällung der Phosphorsäure mit 50 ccm Magnesiamischung, füllt dann mit

Wasser auf 300 ccm auf, filtrirt sofort durch ein nicht angefeuchtetes Filter in ein trockenes Gefäss; vom Filtrat misst man 200 ccm ab und versetzt mit 10—15 ccm einer ca. 3 proc. Lösung von Silbernitrat. Der Niederschlag muss flockig und gelatinös aussehen; sieht er weiss aus, so enthält er zu viel Chlorsilber, man setzt dann etwas Ammoniak hinzu und rührt gut durch. Einzelne weisse Punkte von Chlorsilber in dem Niederschlag sind ohne Schaden, sie beeinträchtigen die Genauigkeit der Harnsäurebestimmung nicht. Man lässt den Niederschlag sich absetzen, entnimmt von der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit eine kleine Probe mit der Pipette, lässt die abgehobene Probe in ein Reagensglas fliessen und säuert mit Salpetersäure an. Die Flüssigkeit muss sich trüben durch Bildung von Chlorsilber — ein Zeichen, dass etwas Silber im Ueberschuss vorhanden ist. Thut sie dieses nicht, so macht man die Probe wieder mit Ammoniak alkalisch, giesst sie zur Hauptmenge zurück und setzt dann noch einige Ccm Silberlösung hinzu. Mitunter ist dann auch noch etwas Ammoniak erforderlich. Man lässt wiederum den Niederschlag absetzen und wiederholt die Prüfung.

Nunmehr wird der Niederschlag auf ein gewöhnliches glattes Filter von schnell filtrirendem Papier gebracht (z. B. Schleicher u. Schüll, No. 597), der am Glase haftende Niederschlag mit dem Gummiwischer und Wasser sorgfältig nachgewaschen, sodass man beim Aufbringen des Niederschlages keinen Verlust erleidet. Der Niederschlag auf dem Filter wird so lange mit Wasser gewaschen, bis Proben des Filtrates beim Ansäuern mit Salpetersäure klar bleiben (Abwesenheit von Silber) und auch bei nachträglichem Zusatz von Silbernitrat nur noch ganz schwache Trübung zeigen (geringer Gehalt an Chloriden). Nunmehr setzt man den Trichter in einen Kolben von 400—500 ccm Inhalt, stösst das Filter durch, spritzt den Niederschlag sorgfältig in den Kolben und schüttelt gut durch. Das

Volumen der Mischung betrage etwa 200—250 ccm. Man säuert mit einigen Tropfen Salzsäure an, leitet unter häufigem Schütteln Schwefelwasserstoff ein, bis die Flüssigkeit ganz damit gesättigt ist, erhitzt dann bis zum beginnenden Sieden, filtrirt, spült den Kolben mit heissem Wasser aus und wäscht einige Mal mit heissem Wasser nach[1]. Das Filtrat muss ganz klar und farblos sein. Ist es erheblich dunkel gefärbt, so muss es sofort, noch vor dem Beginn des Auswaschens, auf das Filter zurückgegossen werden, so lange, bis es klar oder fast klar abläuft. Ist nur ein wenig Schwefelsilber durchgegangen, so kann man dies vorläufig vernachlässigen. Man dampft das Filtrat zuerst auf freiem Feuer, dann auf dem Wasserbad bis auf wenige ccm ein, setzt etwa 5—8 Tropfen Salzsäure hinzu, lässt bis zum nächsten Tage stehen: die Harnsäure scheidet sich krystallinisch und meistens nur wenig gefärbt aus. Scheidet sich während des Eindampfens noch etwas Schwefelsilber ab, so kann man noch einmal filtriren, jedoch ist es rathsam, dieses in einem Zeitpunkt zu thun, in welchem das Volumen der Lösung noch nicht oder eben auf die Hälfte reducirt ist, da man sonst Verlust durch Ausfallen von Harnsäure erleiden kann. Man hat nun noch die Quantität der Harnsäure zu bestimmen. Zu dem Zweck wird ein kleines Filter im Uhrgläserapparat (offen) bei 110—115° getrocknet, der ganze Apparat (geschlossen) gewogen. Man bringt die Harnsäure vollständig auf das Filter, indem man zum Nachspülen stets Theile des Filtrates benutzt. Ist die Harnsäure vollständig auf das Filter aufgebracht, so wäscht man mit kleinen Mengen Wasser nach, bis eine Probe des Filtrates mit Salpetersäure + Silbernitrat keine merkliche Trübung mehr giebt. Filtrat und Waschwasser werden gesammelt und gemessen. Dann

1) Es ist in jedem Fall zweckmässig, das Schwefelsilber nachträglich mikroskopisch auf etwaige Beimischung von Harnsäure zu untersuchen.

wäscht man zwei Mal mit Alkohol absolut., einmal mit Aether, bringt das Filter in den Uhrgläserapparat, trocknet (offen) und wägt (geschlossen). Die Differenz ist Harnsäure. Für je 10 ccm Filtrat + Waschwasser addirt man hierzu 0,5 mg. Die Summe × 0,75 ergiebt den Harnsäuregehalt in Procenten.

IV. Bestimmung des Kreatinin als Kreatininchlorzink geschieht genau nach dem für den Nachweis angegebenen Verfahren. Von dem alkoholischen Filtrat nimmt man 80 ccm zur Fällung mit Chlorzink. Das ausgeschiedene Kreatininchlorzink wird, wie die Harnsäure, auf einem getrockneten gewogenen Filter gesammelt, bis zum Verschwinden der Chloridreaction mit Alkohol gewaschen, getrocknet, gewogen. Die erhaltene Zahl giebt mit 0,391 multiplicirt den Procentgehalt an Kreatinin. (100 Theile Kreatininchlorzink entsprechen 62,42 Kreatinin, also $\frac{0,6242 \times 5}{8}$ = rund 0,391).

V. Bestimmung der Oxalsäure

geschieht nach dem für den Nachweis angegebenen Verfahren. Man sammelt den ausgeschiedenen oxalsauren Kalk auf einem aschefreien Filter, wäscht aus, trocknet, glüht heftig, wobei der oxalsaure Kalk in Aetzkalk übergeht, und wägt. Das Gewicht desselben mit 1,607 multiplicirt ergiebt die Quantität der (wasserfreien) Oxalsäure.

VI. Bestimmung des Phenols.

Man verfährt wie beim qualitativen Nachweis S. 214 angegeben ist, setzt zum Destillat so lange Bromwasser hinzu, bis eine bleibende Gelbfärbung entsteht, lässt einige Tage stehen, filtrirt durch ein über Schwefelsäure getrocknetes und gewogenes Filter, trocknet über Schwefelsäure im Dunkeln bis zur annähernden Gewichtsconstanz und wägt. 331 Th. des Niederschlages entsprechen 94 Th. Phenol.

Das Stehenlassen des Niederschlages hat den Zweck, das anfangs entstandene Tetrabromkresol (aus pathologischem Harn) allmälig in Tribromphenol überzuführen.

VII. Bestimmung des Eiweiss.

100 ccm oder bei sehr hohem Gehalt an Eiweiss nur 50 ccm des vorher filtrirten völlig klaren Harns bringt man in ein Becherglas, welches davon etwa zur Hälfte gefüllt wird, setzt, falls die Reaction nicht deutlich sauer ist, ein Tröpfchen Essigsäure hinzu und erhitzt im Wasserbad, indem man das Bechergläschen in dasselbe hineinhängt — das Wasserbad darf dabei am Anfang nicht zu heiss sein — etwa eine halbe Stunde lang bis gute grobflockige Gerinnung erreicht ist. Wird das Eiweiss nicht gut grobflockig, so setzt man noch einige Tropfen Essigsäure hinzu. Man filtrirt durch ein bei 110—115^0 getrocknetes, nicht zu kleines Filter, bringt das Eiweiss mit dem Gummiwischer vollständig auf das Filter, wäscht mit heissem Wasser, bis eine Probe des Waschwassers keine Reaction auf Chloride mehr giebt, giesst das Filter zweimal voll Alkohol absolut., dann 2 Mal voll Aether, trocknet bei 110—115^0 bis zur Gewichtsconstanz und wägt. Ist die Quantität des Eiweiss erheblich, so muss man das Filter + Eiweiss veraschen und das Gewicht der Asche vom Gewicht des Eiweiss abziehen. Man muss dann ein aschefreies Filter anwenden.

VIII. Bestimmung des Traubenzuckers.

Es dienen hierzu hauptsächlich 2 Methoden, die Bestimmung durch Circularpolarisation und die Reduction von Kupferoxyd zu Oxydul in alkalischer Lösung.

Zur Einübung auf die Bestimmung des Zuckers nehme man zuerst eine 3—4 proc. Traubenzuckerlösung, dann einen diabetischen Harn oder eine Lösung von 3—4 proc. Traubenzucker in Harn.

a) Bestimmung durch Polarisation.

Vor dem Gebrauch des Polarisationsapparates überzeuge man sich von der richtigen Lage des Nullpunktes. Alle Ablesungen müssen notirt werden zur Bildung der Mittelzahl. Die Füllung des Beobachtungsrohres geschieht folgendermassen: Man spült dasselbe zuerst mit destillirtem Wasser, dann 2—3 Mal mit der zu polarisirenden Lösung aus. Diese Massregel ist unbedingt nothwendig. Versäumt man sie, so bilden sich, indem die Mischung der Zuckerlösung mit dem innen am Rohr haftenden Wasser allmälig erfolgt, Streifen in der Flüssigkeit, welche die Beobachtung genau ebenso stören, wie dieses Schlieren im Glase der Deckplatte oder der Linsen thun würde. Nach gründlicher Ausspülung stellt man die Röhre auf den Tisch, giesst sie voll Zuckerlösung resp. Harn, so dass die Flüssigkeit eine Kuppe bildet und schiebt nun von der Seite her die gut gereinigte Deckplatte auf, so dass jedes Luftbläschen ausgeschlossen ist. Nunmehr deckt man die Messingkappe über und zieht die Schraube mässig an. Man schraube den Deckel nicht zu fest, da das Glas bei sehr starkem Druck selbst optisch activ werden kann. Bei neueren Apparaten ist vielfach die Verschlusskappe nur aufzustreifen. Man mache stets eine Reihe von Ablesungen und notire die erhaltenen Zahlen; nicht selten fallen dann einzelne Ablesungen ganz aus der Reihe heraus; diese kann man unbedenklich streichen.

Die Röhre muss sofort nach dem Gebrauch sorgfältig, auch mit destillirtem Wasser, gereinigt werden; ganz besonders wichtig ist dieses bei der Untersuchung von Harn; bei der Aufbewahrung schraube man den Deckel nicht ganz zu, damit der Gummiring nicht am Glase fest klebt.

Der Harn muss ganz klar sein und in jedem Fall filtrirt werden; ferner darf er nicht zu stark gefärbt sein. Gelingt es nicht, ihn durch Filtration ganz zu klären oder ist er zu stark gefärbt, so muss er mit Fällungsmitteln be-

handelt werden, welche gleichzeitig Farbstoff entfernen. Am gebräuchlichsten ist hierzu neutrales Bleiacetat. Man schüttelt den Harn mit gepulvertem neutralem Bleiacetat in einem trockenen Kölbchen (auf 50 ccm Harn mehrere grosse Messerspitzen voll), filtrirt durch ein nicht angefeuchtetes Filter in ein trockenes Bechergläschen; geht der bleihaltige Harn anfangs trüb durch, so giesst man ihn wiederholt auf's Filter zurück. Statt dessen kann man auch 4 Vol. Harn mit 1 Vol. gesättigter Bleiacetatlösung mischen und durch ein trockenes Filter filtriren, die Verdünnung muss natürlich in Rechnung gezogen werden.

b) Bestimmung durch Reduction.

Unter bestimmten Bedingungen reducirt 1 Mol. Traubenzucker sehr annähernd 5 Mol. oder 10 Aeq. Kupferoxyd zu Oxydul, also 180 Th. wasserfreier Traubenzucker das Oxyd von 1247,0 Th. krystallisirtem Kupfersulfat $CuSO_4 + 5H_2O$ zu Oxydul.

1. Fehling'sches Titrirverfahren.

Herstellung der Lösung. 34,639 g reines schwefelsaures Kupferoxyd in nicht verwitterten Krystallen werden auf einem grossen Uhrglas genau abgewogen, in einer Schale unter Erwärmen in Wasser gelöst, die Lösung in einen 500 ccm-Kolben gebracht, nach völligem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt.

b) Ungefähr 173 g Kaliumnatriumtatrat (Natron-Kali tartaric.) werden in wenig Wasser unter Erwärmen gelöst, die Lösung in einen 500 ccm-Kolben gebracht, 100 ccm Natronlauge von 1,34 spec. Gewicht zugegossen; nach völligem Erkalten zum Volumen von 500 aufgefüllt.

Man mischt gleiche Volumina beider Flüssigkeiten — etwa 25 ccm, mit der Pipette abgemessen — in einem trockenen Gläschen: tiefblaue Flüssigkeit, Fehling-sche Lösung, von welcher 10 ccm = 0,05 Traubenzucker. Man prüft die Lösung, indem man eine Probe, mit etwa dem 4 fachen Volumen Wasser verdünnt, im

Reagensglas zum Sieden erhitzt: es darf sich kein Oxydul ausscheiden.

Ausführung der Bestimmung.

Man verdünnt die Zuckerlösung resp. den Harn soweit, dass die Lösung etwa 0,5 pCt. Zucker enthält oder etwas mehr und füllt diese Lösung in eine Bürette[1]). Andererseits misst man 10 ccm Fehling'sche Lösung mit der Pipette genau ab, lässt in eine etwas tiefe Porzellanschale oder in einen Kolben ablaufen, setzt ungefähr 40 ccm Wasser hinzu und erhitzt zum Sieden, lässt dann die Zuckerlösung einfliessen. Sehr bald scheidet sich rothes Kupferoxydul oder gelbes Kupferoxydulhydrat aus. Bei weiterem Nachfliessenlassen nimmt die Ausscheidung von Oxydul mehr und mehr zu, die blaue Farbe der Flüssigkeit mehr und mehr ab. Es handelt sich nun darum, den Punkt zu erkennen, wo eben die blaue Farbe der Flüssigkeit verschwunden, d. h. alles Kupferoxyd reducirt ist und doch noch kein Zucker im Ueberschuss vorhanden ist. Glaubt man diesem Punkt nahe zu sein, so filtrirt man eine kleine mit der Pipette entnommene Probe durch ein kleines Filter aus sehr dichtem Filtrirpapier — das Filtrat darf kein Kupferoxydul suspendirt enthalten, welches sehr leicht hindurchgeht — säuert mit Salzsäure an und macht mit Ammoniak alkalisch: die Flüssigkeit darf nicht bläulich erscheinen. Ist es noch der Fall, so setzt man noch $^1/_2$ ccm der Zuckerlösung hinzu, erhitzt und prüft auf's Neue u. s. w. Selbstverständlich ist diese erste Titrirung immer nur eine annähernde.

Erweist sich gleich die erste Probe kupferfrei, so ist möglicher Weise zuviel Zuckerlösung hinzugesetzt worden und die ganze Bestimmung muss wiederholt werden, indem

---

1) Als Anhalt für das Mass der Verdünnung ist das specifische Gewicht zu benutzen; natürlich wird es nicht immer gleich beim ersten Versuch gelingen, die Verdünnung richtig zu treffen.

man nun mit dem Zusatz der Zuckerlösung vorsichtiger verfährt. —

Der Procentgehalt der verdünnten Zuckerlösung ist gleich 5, dividirt durch die Anzahl der bis zur Endreaction gebrauchten ccm.

b) Wägungsverfahren.

30 ccm Fehling'sche Lösung werden mit 60 ccm Wasser verdünnt, in der Porzellanschale zum Sieden erhitzt, 20 ccm der verdünnten Zuckerlösung hinzugesetzt, 5 Minuten in gelindem Sieden erhalten. Die Flüssigkeit muss dabei blau bleiben. Man filtrirt durch ein getrocknetes gewogenes Filter, wäscht mit heissem Wasser nach, bis eine Probe des Waschwassers durch Salzsäure + Chlorbaryum nicht mehr getrübt wird, dann mit Alkohol absolut. und Aether, trocknet bei 110—115° und wägt. Die Differenz entspricht dem Kupferoxydul. Zur Berechnung des Zuckergehaltes aus dem Kupferoxydul multiplicirt man mit $\frac{18}{35,7} = 0,5042$. Für genaue Bestimmungen rechnet man das Kupferoxydul auf Kupfer um $\left(\frac{31,7}{35,7}\right)$ und entnimmt die dem Kupfer entsprechende Quantität Zucker aus der im Kapitel Milch S. 111 angeführten Tabelle. Genauer, als das angegebene Verfahren, aber auch schwieriger ausführbar, ist die von Allihn angegebene Sammlung des Kupferoxyduls auf einem Asbestfilter, Reduction des Kupferoxyduls durch Glühen in Wasserstoffstrom zu metallischem Kupfer und Wägen dieses oder die Ueberführung des Kupferoxyduls in Schwefelkupfer.

Sehr häufig kommt es bei schwächer zuckerhaltigen Harnen vor, dass sich das Kupferoxydul nicht abscheidet und sowohl die Titrirmethode, als auch die Wägungsmethode unausführbar wird. Für solche Fälle wird von Arthus folgende Lösung empfohlen: 125 ccm Fehling'sche

Lösung, 5 g Ferrocyankalium verdünnt auf 1 l. 8 ccm dieser Lösung entsprechen 1 ccm Fehling'scher Lösung. Diese Lösung wird durch Zucker nur entfärbt, doch wird die Erkennung des Endpunktes durch die Eigenfärbung des Harns sehr unsicher gemacht.

IX. Bestimmung der Salzsäure

in den Analysen meistens als Chlornatrium ausgedrückt. Titrirverfahren nach Mohr. Princip: Versetzt man eine Chlornatriumlösung mit etwas Kaliumchromat, dann mit Silberlösung, so fällt nur Chlorsilber aus; erst wenn sämmtliches Chlor an Silber gebunden, entsteht auch Silberchromat[1]), welches sich dem ausfallenden Chlorsilber beimischt und demselben eine Orangefärbung ertheilt.

Die Silberlösung richtet man zweckmässig so ein, dass 1 ccm 0,01 Chlornatrium entspricht. Man erhält dieselbe durch Auflösen von 29,075 g reinen Argent nitric. fus. zu einem Liter. (Verfahren dabei siehe bei „Harnstoffbestimmung" S. 233 oder „Stickstoffbestimmung" nach Kjeldahl S. 236).

Ausführung: 10 ccm Harn werden im Kolben, der auf weisses Papier zu stellen ist, oder einer Porzellanschale mit 100 ccm Wasser versetzt, dann mit einigen Tropfen Kaliumchromatlösung bis zur deutlichen Gelbfärbung. Man lässt nunmehr aus der Bürette Silberlösung einfliessen, bis bei starkem Umrühren die an der Eintrittstelle röthliche Färbung nicht mehr, wie anfangs, verschwindet. Die erste Spur von bleibender Orangefärbung bezeichnet die Endreaction. Die erste Titrirung ergiebt nur Annäherungswerth, die Bestimmung ist an demselben Harn nochmals zu wiederholen.

---

1) Das phosphorsaure Silber fällt erst nach dem chromsauren aus.

X. Bestimmung der Gesammtschwefelsäure.

100 ccm [1]) filtrirten ganz klaren Harns werden mit 10 ccm Salzsäure im Becherglas auf dem Drahtnetz zum Sieden erhitzt, ca. 10 Minuten in gelindem Sieden erhalten, dann die Flamme entfernt und nach einigen Minuten vorsichtig mit 10—15 ccm vorher erhitzter Chlorbaryumlösung versetzt, dann am besten bis zum nächsten Tage stehen gelassen, damit das Baryumsulfat sich gut absetzt. Geht dieses nicht an, so erhitzt man das Becherglas so lange auf dem Wasserbad, bis der schwefelsaure Baryt sich abgesetzt hat und die Flüssigkeit ganz klar erscheint. Man filtrirt durch ein kleines aschefreies, dichtes Filter von 7—8 cm Durchmesser und bringt den Niederschlag mit Hülfe des Gummiwischers vollständig auf das Filter. Das Filtrat muss ganz klar sein; ist es das nicht, so klärt man es durch wiederholtes Zurückgiessen auf das Filter. Man prüft das klare Filtrat durch Zusatz von Schwefelsäure auf genügenden Chlorbaryumzusatz, wäscht dann mit warmem Wasser so lange, bis eine Probe des zuletzt aufgefangenen Waschwassers mit Silberlösung sich nicht mehr trübt, giesst das Filter zur Entfernung von Farbstoff (nämentlich Indigoblau und -roth) ein- bis zweimal voll Alkohol absolut., dann einmal voll Aether.

Zur Bestimmung der Menge des so erhaltenen schwefelsauren Baryt bringt man das Filter, das nach einigen Minuten völlig trocken ist, sammt Niederschlag in einen gewogenen Platintiegel, erhitzt anfangs bei fast völlig aufgelegtem Deckel gelinde, dann bei etwas weiterer Oeffnung stark ca. 5 Minuten lang oder auch länger (bei dickerem Papier), jedenfalls so lange, bis der Inhalt des Tiegels völlig weiss erscheint, lässt erkalten und wägt. Die Differenz zum früheren Gewicht ergiebt die Quantität

---

1) Bei concentrirtem Harn genügen 50 ccm (+ 50 ccm Wasser).

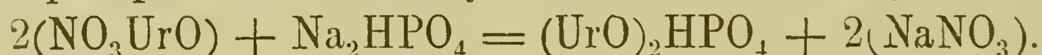
des schwefelsauren Baryt. Das Gewicht desselben mit $\frac{98}{233} = 0{,}4206$ multiplicirt, ergiebt die Quantität der Schwefelsäure, mit $\frac{80}{233} = 0{,}34335$ multiplicirt die Quantität des Schwefelsäureanhydrid's.

XI. Bestimmung der Aetherschwefelsäure.

Hierzu dient zweckmässig Harn nach dem Gebrauch von Phenol oder Harn von Ileuskranken. Man mischt gleiche Volumina — etwa 75 mit 75 ccm oder 100 ccm mit 100 ccm — Harn und alkalische Chlorbaryumlösung (Gemisch von 2 Vol. Barytwasser und 1 Vol. Chlorbaryumlösung) in einem trockenen Becherglas unter gutem Durchrühren, filtrirt nach einigen Minuten durch ein nicht angefeuchtetes Filter in ein trockenes Gefäss. Von dem klaren Filtrat (beim Stehen tritt nachträglich Trübung ein durch Bildung von Baryumcarbonat) misst man 100 ccm ab, säuert ganz schwach mit Salzsäure an, setzt dann noch 10 ccm Salzsäure hinzu und verfährt nun, wie bei der Bestimmung der Gesammtschwefelsäure angegeben, nur mit dem Unterschied, dass der weitere Zusatz von Chlorbaryum in Fortfall kommt.

XII. Bestimmung der Phosphorsäure

geschieht allgemein durch Titriren mit Uranlösung. Versetzt man eine durch Essigsäure angesäuerte und Natriumacetat enthaltende Lösung von secundärem Natriumphosphat mit einer Lösung von salpetersaurem Uran (bezw. „Uranyl"), so entsteht ein gelblich-weisser Niederschlag von phosphorsaurem Uranyl nach der Gleichung



$$2(NO_3UrO) + Na_2HPO_4 = (UrO)_2HPO_4 + 2(NaNO_3).$$

Ein etwaiger Ueberschuss von Uran ist leicht zu erkennen: jeder Tropfen der Mischung giebt alsdann mit einem Tropfen Ferrocyankaliumlösung einen braunrothen Niederschlag von Uranylferrocyanid. Dieses ist die sog. Endreaction, sie tritt

erst ein, wenn die Phosphorsäure völlig ausgefällt und bereits ein geringer Ueberschuss von Uran vorhanden ist. Statt dessen kann man auch der Lösung des phosphorsauren Salzes etwas Cochenilletinctur hinzusetzen: ein Ueberschuss von Uran bewirkt Grünfärbung, (mitunter ist indessen diese Endreaction aus unbekannten Gründen sehr wenig ausgeprägt). Es steht auch nichts im Wege, beide Endreactionen gleichzeitig anzuwenden.

Herstellung der Uranlösung. Man löst ungefähr 33 g käufliches gelbes Uranoxydnatron in Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht und verdünnt auf 1100 ccm. Der Gehalt dieser Lösung muss empirisch festgestellt werden durch Titriren mit einer Lösung von Natriumphosphat von bekanntem Gehalt. Man wägt 10,085 g reines trockenes durchaus nicht verwittertes Natriumphosphat genau ab und löst es zu einem Liter. Die Herstellung dieser Lösung ist aber oft sehr schwierig, ja mitunter selbst unausführbar, da das Natriumphosphat bei trockener Luft unter den Händen verwittert. Man verfährt daher besser folgendermassen. 12 g Natriumphosphat werden in 1100 ccm Wasser gelöst, 50 ccm der gut durchgeschüttelten Lösung in einem Platin- oder Porzellanschälchen eingedampft, getrocknet, geglüht. Der aus pyrophosphorsaurem Natron $Na_4P_2O_7$ bestehende Rückstand muss 0,1873 g wiegen. Wiegt er mehr, so wird die Lösung entsprechend verdünnt. 50 ccm dieser Lösung, mit der Pipette abgemessen, lässt man in ein Becherglas fliessen, setzt 5 ccm Essigsäuremischung (100 g Natriumacetat 100 ccm Acid acet dilut Ph. G. III aufgefüllt zu 1 l) hinzu, dann einige Tropfen Cochenilletinctur und erhitzt fast bis zum Sieden. Nunmehr lässt man etwa 18 ccm Uranlösung einfliessen, beobachtet die Farbe der Mischung, bringt jedenfalls aber auch einen Tropfen mit dem Glasstab mit einem Tropfen Ferrocyankaliumlösung zum Zusammenfliessen — zweckmässig vertheilt man eine Anzahl Tropfen Ferrocyankaliumlösung reihenweise auf einer weissen

Porzellanplatte. Tritt nach einigen Augenblicken leichte Bräunung ein, so ist die Endreaction erreicht (die Mischung resp. der Niederschlag wird dann auch grünliche Färbung zeigen), bleibt die Braunfärbung aus, so lässt man weiter einfliessen und prüft jedes Mal nach Zusatz von 0,2 ccm. Hat man die Endreaction erreicht, so erhitzt man die Mischung einige Minuten, stellt wieder die Endreaction an u. s. w. Wenn die Lösung richtig ist, so muss man zu 50 ccm der Lösung von Natriumphosphat 20 ccm Uranlösung brauchen. Meistens ist dieses nicht der Fall, sondern man braucht weniger. Hat man z. B. 19,4 ccm gebraucht, so setzt man auf je 19,4 ccm 0,6 ccm Wasser hinzu (siehe die allgemeine Formel bei der Bestimmung des Harnstoffs S. 234). 20 ccm dieser Uranlösung entsprechen dann 0,1 P_2O_5.

Die Bestimmung der Phosphorsäure im Harn macht man genau so, wie bei der Titerstellung beschrieben, gleichfalls mit 50 ccm; die Anzahl der verbrauchten ccm dividirt durch 10 ergiebt den Gehalt an Phosphorsäure in g für 1 l Harn.

Kapitel XI: **Untersuchung von Harnsteinen.**

Man erhitzt eine Probe des feingepulverten Steins auf dem Platinblech; verbrennt er dabei vollständig oder unter Zurücklassung einer sehr unbedeutenden Quantität Asche, so besteht er aus Harnsäure oder harnsaurem Ammoniak oder Cystin oder Xanthin. Verbrennt er nicht vollständig, so kann darin Harnsäure und harnsaure Salze, phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Magnesia resp. phosphorsaure Ammonmagnesia, oxalsaurer Kalk enthalten sein. Der weitere Gang der Analyse basirt auf dieser Unterscheidung.

I. Der Harnstein verbrennt vollständig.

Man digerirt das Pulver mit verdünnter Salzsäure (1 : 2) unter gelindem Erwärmen.

a) Das Pulver löst sich vollständig oder nahezu vollständig. Der Stein besteht aus Cystin oder Xanthin.

Zur Prüfung auf Cystin digerirt man eine Probe des Pulvers mit Ammoniak, filtrirt, lässt den Auszug auf einem Uhrglas verdunsten und untersucht den Rückstand mikroskopisch: Cystin bildet sechsseitige Tafeln. Cystinsteine sind meistens klein, von gelblicher Farbe, glatter Oberfläche.

Zur Prüfung auf Xanthin stellt man die sog. Xanthinprobe mit Salpetersäure und Natronlauge an. (Vergl. das Kapitel „Muskelfleisch“ S. 123.)

b) Das Pulver löst sich nicht vollständig. Man filtrirt und wäscht den Rückstand aus.

1. Rückstand: Harnsäure.

Bestätigung durch die Murexidreaction (siehe S. 207). Steine von Harnsäure sind von wechselnder Grösse, ziemlich hart, meistens röthlich gelb oder bräunlich gefärbt.

2. Filtrat; kann enthalten: Chlorammonium.

Zur Prüfung auf Ammoniak erwärmt man die Lösung mit Natriumcarbonat: Ammoniak giebt sich durch Geruch, alkalische Reaction etc. zu erkennen.

II. Der Harnstein schwärzt sich, verbrennt aber nicht.

Eine geringe Schwärzung zeigen die Steine beim Erhitzen wohl stets in Folge ihres Gehaltes an organischer Substanz. Eine Probe des feingepulverten Steines wird mit verdünnter Salzsäure (1 : 2) unter Erwärmen digerirt: Aufbrausen bedeutet Kohlensäure.

a) Vollständige Lösung. Abwesenheit von Harnsäure.

b) Unvollständige Lösung. Der Rückstand kann aus Harnsäure oder eiweissartigen Substanzen, Epithelien etc. bestehen. Die äussere Beschaffenheit giebt meistens schon die Entscheidung darüber, event. die mikroskopische Untersuchung. Die Harnsäure ist leicht durch die Murexidreaction zu constatiren.

In jedem Fall ist die Lösung weiter zu untersuchen. Man reservirt einen Theil zur Untersuchung auf Ammoniak, verdünnt die Hauptquantität, filtrirt, macht mit Ammoniak schwach alkalisch, kühlt die Flüssigkeit ab, falls sie sich beim Ammonzusatz stark erhitzt hat, und säuert mit Essigsäure an. Dabei erhält man entweder eine im Wesentlichen klare Lösung oder dieselbe ist weisslich getrübt und es setzt sich allmälig ein weisser pulveriger Bodensatz ab.

Die gelblich-weissen Flocken, welche sich in der im Wesentlichen klaren Lösung befinden, bestehen aus phosphorsaurem Eisenoxyd. Die Bestätigung giebt die Auflösung der abfiltrirten und gewaschenen Flocken in Salzsäure: die Lösung färbt sich auf Zusatz von Ferrocyankalium blau.

Der weissliche unlösliche Niederschlag ist

oxalsaurer Kalk. Zur Bestätigung untersucht man mikroskopisch, filtrirt, wenn die Quantität desselben es zulässt, wäscht aus, trocknet und glüht den Niederschlag auf dem Platinblech. Der oxalsaure Kalk verbrennt dabei zu einem Gemisch von Aetzkalk und kohlensaurem Kalk. Der Rückstand zeigt daher, mit einem Tröpfchen Wasser benetzt, stark alkalische Reaction und löst sich in Salzsäure unter Aufbrausen. Die von den Flocken oder dem oxalsauren Kalk abfiltrirte Lösung kann enthalten: Phosphorsäure, Calcium, Magnesium.

1. Eine Probe derselben versetzt man mit Uranlösung. Gelblich-weisser Niederschlag von phosphorsaurem Uranyl beweist Phosphorsäure.

2. Die Hauptmenge versetzt man mit oxalsaurem Ammon: weisser Niederschlag beweist Calcium. Man erwärmt und filtrirt vom Niederschlag ab, macht das Filtrat mit Ammoniak alkalisch: krystallinischer Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat, phosphorsaurer Ammon-Magnesia beweist Magnesium.

Auf Ammoniak prüft man den reservirten Theil der ursprünglichen salzsauren Lösung durch Erwärmen mit kohlensaurem Natron.

Kapitel XII: **Untersuchung der Leber.**

I. Darstellung von Glycogen.

Die Leber eines eben getödteten gut genährten Kaninchens, welchem zweckmässig ca. 10—12 Stunden vorher 10—15 g Traubenzucker oder Rohrzucker, in Wasser gelöst, mit der Schlundsonde in den Magen gebracht sind, wird, nachdem ca. 10 g derselben zum Nachweis des Zuckers abgenommen sind, fein zerhackt, dann mit dem 10 fachen Gewicht Wasser zum starken Sieden erhitzt, unter Zusatz einer Spur Essigsäure, so dass sich die Eiweisskörper gut flockig abscheiden, der Auszug, welcher starke Opalescenz zeigt, durch Leinwand colirt, der Rückstand gut abgepresst. Die vereinigten Auszüge werden auf etwa 100 bis 150 ccm eingedampft, mit Salzsäure angesäuert und mit Brücke'scher Lösung[1]) (Jodkalium-Quecksilberjodid) versetzt, dann abwechselnd einige Tropfen Salzsäure und Brücke'sche Lösung hinzugesetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Der Zusatz der Brücke'schen Lösung hat den Zweck, die noch in Lösung befindlichen eiweissartigen Körper, und den beim Kochen entstandenen Leim auszufällen. Man filtrirt nunmehr, wäscht einmal nach und setzt das doppelte Volumen

1) Zu einer 5—10 proc. Jodkaliumlösung setzt man unter Erwärmen und Umrühren so lange Quecksilberjodid, bis ein Theil ungelöst bleibt, lässt erkalten, filtrirt.

90 proc. Alkohols hinzu, rührt gut durch. Der entstandene Niederschlag wird, nachdem er sich gut abgesetzt hat, abfiltrirt, zuerst mit einem Gemisch von 2 Vol. Alkohol und 1 Vol. Wasser, dann mit Alkohol absolut., endlich mit Aether gewaschen oder, falls er einigermassen reichlich ist, besser vom Filter abgenommen, mit Alkohol absolut. verrieben, einige Zeit darunter stehen gelassen, abfiltrirt, abgepresst, dann in derselben Weise mit Aether behandelt. Schliesslich wird das Glycogen abgepresst und durch Reiben in der Reibschale von anhängendem Aether befreit.

Sehr bequem ist zur Darstellung auch das Verfahren von S. Fränkel[1]): Man verreibt die Leber kalt mit dem $2^1/_2$ fachen einer 2—4 proc. Lösung von Trichloressigsäure. filtrirt, wäscht mit etwas Trichloressigsäure nach und fällt mit Alkohol etc. Die Trichloressigsäure hat die Eigenschaft, die Eiweisskörper zu coaguliren und völlig auszufällen.

So dargestellt bildet das Glycogen $C_6H_{10}O_5$ ein kreideweisses, staubiges Pulver, in welchem sich bei ungenügender Wasserentziehung leicht harte, durchscheinende, Gummiarabicum-artige Stücke vorfinden; es löst sich reichlich, wiewohl etwas langsam, in Wasser zu einer stets etwas opalisirenden Lösung, welche äusserst starke rechtsseitige Polarisation zeigt (nach E. Külz $+ 211^0$), geht beim Kochen mit Säuren in Glycogendextrin, dann in Traubenzucker über, beim Behandeln mit Speichel oder Pankreasauszug in Glycogendextrin und Maltose, bildet beim Kochen mit Salpetersäure, wie andere Kohlehydrate, Oxalsäure und ist ausgezeichnet durch ein characteristisches Verhalten zu Jodlösung.

Prüfung und Reactionen des Glycogens.

1. Eine Probe erhitzt man auf dem Platinblech, bis

---

1) Pflüger's Archiv, Bd. 52, S. 125.

alle Kohle verbrannt ist: es darf nur äusserst wenig Asche bleiben.

2. Man löst 0,25 g unter Erwärmen in 50 ccm Wasser resp. 0,5 g in 100 ccm.

a) Untersuchung der Polarisation. Gelingt die deutliche Wahrnehmung der Rechtsdrehung nicht, so versetzt man die Lösung mit etwas Natronhydrat.

b) Eine Probe versetzt man mit Jodjodkaliumlösung: Die Lösung färbt sich rothbraun; man setzt so lange Jodlösung hinzu, als die Intensität der Färbung noch deutlich zunimmt. Nunmehr theilt man die Lösung in 2 Hälften und erhitzt die eine Hälfte: die Färbung verschwindet, kehrt beim Erkalten wieder. Zusatz von Natronlauge zerstört die Reaction augenblicklich, kohlensaures Natron wirkt langsamer (Bindung von Jod), Säuren heben sie allmälig auf (unter Zuckerbildung).

Nach Hoppe-Seyler bringt man zur Prüfung des Glycogengehaltes in neutralen Lösungen gleiche Portionen verdünnter Jodlösung in 2 Probirgläser von gleichem Durchmesser, fügt zu der einen etwas von der zu prüfenden Lösung, zu der anderen ebensoviel Wasser und vergleicht die Färbung.

c) Man löst in einigen ccm der Glycogenlösung etwas käufliches Pepton und stellt die Jodreaction an: sie tritt erst bei starkem Jodzusatz ein, kann auch ganz ausbleiben, wenn das Pepton gegenüber dem Glycogen überwiegt. Die bereits eingetretene Reaction verschwindet häufig bei Stehenlassen der Probe durch allmälige Bindung des Jods. Unreine schwache Lösungen von Glycogen geben deshalb schlechte Jodreaction.

d) Man kocht einige ccm der Glycogenlösung nach Zusatz von ca. $^1/_3$ Vol. Salzsäure einige Minuten: die Opalescenz verschwindet unter Uebergang des Glycogens in Glycogendextrin und Traubenzucker. Die erkaltete Lösung neutralisirt man mit Natronlauge resp. alkalisirt

schwach, setzt einige Tropfen Fehling'scher Lösung hinzu und erhitzt: Ausscheidung von rothem Kupferoxydul.

e) Man digerirt einige ccm der Lösung mit ca. 1 ccm Speichel bei 40°: schon nach wenigen Minuten, selbst noch früher, verschwindet die Opalescenz und die Jodreaction, und die Flüssigkeit giebt schwache Trommer'sche Reaction; setzt man die Digestion 1—2 Stunden fort, so erhält man starke Zuckerreaction (Bildung von Maltose).

f) Man versetzt einige ccm der Lösung mit einigen Tropfen Bleiacetatlösung und leitet Schwefelwasserstoff ein: tief-schwarze Flüssigkeit, aus der sich kein Schwefelblei ausscheidet, welche auch unverändert filtrirt; das Glycogen hat, ähnlich dem Leim, wenn auch nicht so ausgeprägt, die Eigenschaft, feine Niederschläge in Suspension zu halten.

Quantitative Bestimmung des Glycogens nach R. Külz[1]).

Möglichst schnell nach dem Tode wird die in grobe Stücke zerschnittene Leber in bereit stehendes siedendes Wasser (in Porzellanschale) geworfen (auf 100 g Organ etwa 400 ccm Wasser) und zur Zerstörung von Fermentwirkungen etwa eine halbe Stunde tüchtig durchgekocht. Die Leberstücke werden in der Reibschale zerdrückt und zerrieben, der Leberbrei in das Wasser zurückgebracht und Kalihydrat hinzugefügt. Auf 100 g Leber genügen 3—4 g festes Kalihydrat. Man erwärmt nun auf dem Wasserbad und lässt soweit eindampfen, bis das Volumen bei Anwendung von 100 g Substanz noch etwa 200 ccm beträgt, die Kalilauge also höchstens 2 proc. wird. Ist noch nicht alles gelöst oder hat sich auf der Oberfläche eine Haut gebildet, so wird der Inhalt der Schale in ein Becherglas übertragen und in diesem bei aufgelegtem Uhrglas weiter erhitzt, bis die vollsändige Lösung jener Stücke

1) Zeitschr. f. Biol., Bd. XXII, S. 191.

und eventuell jener Haut erfolgt ist. Es genügt zumeist ein 2—3 stündiges Erhitzen mit Kalilauge.

Die so erhaltene Lösung wird nach dem Erkalten mit Salzsäure neutralisirt und das Eiweiss mit Salzsäure und Brücke'schem Reagens ausgefällt. Zuweilen kommt es vor, dass die letzten Antheile des Eiweissniederschlages sich nicht abscheiden, sondern in Form einer stark milchigen Trübung suspendirt bleiben. Eine derartige Trübung, welche das Filtriren unmöglich macht, kann man meistens dadurch beseitigen, dass man die salzsaure Flüssigkeit mit Natron- oder Kalihydrat annähernd neutralisirt und nachher wieder Salzsäure zusetzt. Der voluminöse Quecksilberniederschlag wird auf ein Filter von dickem Papier gebracht, nachdem Alles abgetropft ist, vom Filter mit einem Spatel heruntergenommen, in einer Schale mit Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure und Brücke'sches Reagens zugesetzt wurden, zu einem dünnen Brei angerührt und wieder auf's Filter gegossen. Viermaliges Herunternehmen ist genügend.

Das Filtrat wird unter kräftigem Umrühren mit dem doppelten Volumen Alkohol von 90 pCt. versetzt und 12 Stunden an einem kühlen Ort stehen gelassen. Meistens hat sich das Glycogen nach dieser Zeit so gut abgesetzt, dass man den grössten Theil der überstehenden klaren Flüssigkeit abhebern kann. Man bringt das Glycogen auf ein Filter, wäscht gut mit 62 proc., dann 90 proc. Alkohol aus. Der noch feuchte Niederschlag wird in einer kleinen Quantität warmen Wassers in bedecktem Becherglas gelöst, nach dem Erkalten nochmals mit einigen Tropfen Salzsäure und Kaliumquecksilberjodidlösung versetzt, um etwaige Reste von Eiweiss vollständig zu entfernen, filtrirt und das Filtrat wieder mit Alkohol unter fleissigem Umrühren ausgefällt. Das auf einem gewogenen Filter gesammelte Glycogen wird erst mit 62 proc., dann absolutem Alkohol, dann mit Aether, schliesslich nochmals mit ab-

solutem Alkohol gewaschen und bei 110° getrocknet. Endlich wird noch der Aschegehalt ermittelt.

Zu der vorstehenden genau nach Külz gegebenen Vorschrift ist noch zu bemerken: Der schwierigste Punkt des Verfahrens ist die Filtration der Flüssigkeit nach der Fällung mit Brücke'schem Reagens. Es ereignet sich sehr leicht, dass etwas Quecksilberverbindung durch das Filter geht; es ist, falls die Lösung viel Glycogen enthält, auch nicht immer leicht, diesen Fehler bei der starken Opalescenz der Lösung zu erkennen und derselbe ist um so verhängnissvoller, als er zu einer Verunreinigung des Glycogens führen kann, die garnicht erkannt wird, wenn man sich auf die Ermittlung des Aschegehaltes beschränkt, sondern nur erkannt wird, wenn man das erhaltene Glycogen auch auf N-Gehalt prüft. Jedenfalls ist es dringend empfehlenswerth, Proben des Filtrates, auch wenn es anscheinend keinen Quecksilberniederschlag enthält, mit Natronlauge zu alkalisiren und wieder mit Salzsäure anzusäuern: es darf dabei durchaus keine feinflockige Ausscheidung eintreten, das Filtrat muss vielmehr ganz unverändert bleiben. Nicht selten sieht das Filtrat stärker opalisirend aus, als seinem Glycogengehalt entspricht. Man beobachtet in solchen Fällen, dass sich dasselbe bei Zusatz des gleichen Volumens Alkohol klärt und kann dann mit Wahrscheinlichkeit annehmen, dass diese trübende Substanz bei weiterem Zusatz von Alkohol erst recht in Lösung geht. Die Trübung würde dann ohne Bedeutung sein. Sicher nachgewiesen ist es aber nicht, dass die trübende Substanz sich in der That so verhält.

Für solche Fälle, in denen es durchaus nicht gelingt, ein klares Filtrat zu erhalten, empfiehlt Pflüger [1]) die milchige Flüssigkeit mit Alkohol zu fällen, den Niederschlag in 2 proc. Kalilauge zu lösen, die Lösung auf's Neue mit Salzsäure anzusäuern und mit Brücke'scher Lösung zu fällen.

Ferner entstehen Schwierigkeiten oder wenigstens Unbequemlichkeiten bei sehr starkem Glycogengehalt. Hat man Grund, einen solchen zu vermuthen, so thut man gut, nicht die ganze erhaltene Quantität der Glycogenlösung mit Alkohol zu fällen, sondern nur einen Theil. Die Verarbeitung nur eines Theils der Leber, die viel bequemer wäre, ist leider nicht ausführbar, da die Vertheilung des Glycogens in der Leber nicht nothwendig ganz gleichmässig ist, die Herstellung einer Durchschnittsprobe aber, abgesehen von anderen Schwierigkeiten, nicht gut möglich ist wegen der inzwischen stattfindenden Fermentation.

---

1) Pflüger's Arch., Bd. 53, S. 491.

II. Nachweis des Zuckers.

Der zum Zuckernachweis reservirte Theil der Leber wird, nachdem er 24 Stunden gelegen hat, zerhackt, mit dem zehnfachen Gewicht Wasser zum Sieden erhitzt, die Eiweisskörper durch Zusatz einer Spur Essigsäure zur guten Abscheidung gebracht, filtrirt, auf etwa ein Fünftel eingedampft, event. nochmals filtrirt und die Lösung zu Reactionen benutzt (vergl. das Kapitel „Harn“, S. 223). Die Trommer'sche Probe und die Gährungsprobe genügen, event. wird noch die Phenylhydrazinprobe angestellt.

III. Darstellung von Xanthinkörpern.

250 g Rinderleber wird fein zerhackt, in einer Flasche mit Stöpsel von $3^1/_2$ bis 4 l Inhalt mit 2,5 l Chloroformwasser[1]) übergossen, dann noch ungefähr 2,5 ccm Chloroform hinzugefügt, wiederholt kräftig durchgeschüttelt, dann 2—3 Tage im Wärmeschrank bei etwa 40° digerirt. Die Digestion mit Chloroformwasser bewirkt 1. eine vollständige Spaltung des Nucleins, 2. die Beseitigung von in Auszügen der Organe stets vorhandenen Substanzen, welche die Ausfällung der Xanthinkörper durch Silberlösung stören oder ganz hindern; das erstere ist sonst nur durch Kochen mit Säuren zu erreichen (Kossel). Ob das letztere gleichfalls vollständig durch verdünnte Säuren allein bewirkt werde, ist noch nicht sicher festgestellt, wenn auch wahrscheinlich. Jedenfalls hat die Digestion mit Chloroformwasser den Vorzug grosser Bequemlichkeit.

Nach der Digestion wird die Mischung in einer grossen emaillirten eisernen Schale oder einem Blechgefäss zum

---

1) 2,5 l Leitungswasser mit 12,5 ccm Chloroform in einer Glasstöpselflasche kräftig durchgeschüttelt, bis sich das Chloroform gelöst hat.

Sieden erhitzt und, event. unter leichtem Ansäuern mit Essigsäure, so lange gekocht, bis sich das Eiweiss gut abgeschieden hat, dann filtrirt und weiter eingedampft bis zu einem Volumen von 800—1000 ccm, mit Ammoniak alkalisirt, von dem entstehenden geringen Niederschlage abfiltrirt und mit einer ca. 3 proc. Lösung von Silbernitrat völlig ausgefällt: es entsteht ein gelatinöser Niederschlag der Silberverbindungen der Xanthinkörper. Es ist darauf zu achten, dass sich kein Chlorsilber ausscheidet; geschieht dieses, so muss noch mehr Ammoniak hinzugefügt werden. Man setzt so lange Silbernitrat hinzu, bis eine abgenommene kleine Probe des Filtrates mit Salpetersäure angesäuert und mit Salzsäure versetzt, eine milchige Trübung zeigt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, gut gewaschen, dann noch feucht in Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. (gleiche Volumina der Salpetersäure von 1,2 und Wasser) unter Zusatz von etwas Harnstoff im Kolben heiss gelöst. Die Lösung muss nahezu klar sein. Man filtrirt heiss und lässt 24 Stunden stehen. Dabei scheidet sich salpetersaures Guanin-, Adenin- und Hypoxanthinsilber ab, während salpetersaures Xanthinsilber in Lösung bleibt. Man filtrirt ab und wäscht den Niederschlag aus.

a) Das Filtrat wird mit Ammoniak alkalisirt: Niederschlag von Xanthinsilberoxyd. Die Behandlung siehe in dem Kapitel „Fleisch“, S. 123.

b) Der Niederschlag wird in Wasser suspendirt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Schwefelsilber abfiltrirt, auf ein kleines Volumen eingedampft, mit Ammoniak alkalisirt und stehen gelassen. Hierbei scheidet sich Guanin aus, während Hypoxanthin und Adenin (nebst Ammoniumnitrat) in Lösung bleiben. Man filtrirt ab, wäscht etwas nach und benutzt das Guanin zu Reactionen.

Guanin $C_5H_5N_5O$ = Imidoxanthin $C_5H_4N_4O$ (NH) ist unlöslich in Wasser, löslich in Kali- und Natronlauge,

sowie in Säuren unter Bildung von Salzen. Im Unterschied von den anderen Xanthinbasen ist es in Ammoniak fast unlöslich. Von allen Xanthinkörpern giebt es die sog. „Xanthinreaction" am stärksten, mit dem Xanthin theilt es eine Reaction mit unterchlorigsauren Salzen, mit dem Hypoxanthin und Adenin die Unlöslichkeit der salpetersauren Silberverbindung in Salpetersäure.

Reactionen des Guanins.

1. Anstellung der Xanthinreaction (siehe Kapitel „Fleisch", S. 123). Der beim Verdampfen der salpetersauren Lösung bleibende Rückstand färbt sich beim Betupfen mit Natronlauge intensiv dunkelroth, selbst blauroth.

2. Man löst eine kleine Probe in Salzsäure und setzt etwas wässerige, gesättigte Pikrinsäurelösung hinzu: allmälig entstehender krystallinischer Niederschlag.

3. Man mischt in einem Uhrglas Natronlauge mit etwas Chlorkalk und bringt in das Gemisch ein Körnchen des erhaltenen Guanins: es bildet sich um dasselbe ein dunkelgrüner, bald sich braunfärbender Hof, der dann allmälig verschwindet. Gilt auch für Xanthin (für dieses von Hoppe-Seyler angegeben).

Kapitel XIII: **Untersuchung von Knochen.**

Einige Stückchen von Röhrenknochen — ca. 3 g — werden im Bechergläschen mit 10 ccm Wasser übergossen, 10 ccm Salzsäure hinzugesetzt (beim Uebergiessen mit Salzsäure Entwicklung von Kohlensäurebläschen), 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die verdünnte Salzsäure zieht die anorganischen Bestandtheile des Knochen aus und lässt das Osseïn, den sogenannten Knochenknorpel ungelöst zurück.

I. Osseïn und Leim (Glutin).

Die salzsaure Lösung wird abgegossen und zur weiteren Untersuchung aufbewahrt. Der Knochenknorpel wird mehrmals mit Wasser abgespült, dann kurze Zeit in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Natriumcarbonatlösung liegen gelassen, wiederum mit Wasser abgespült, dann im Bechergläschen mit einer kleinen Quantität Wasser übergossen, dieses zum Sieden erhitzt und so lange im Sieden erhalten, bis die Knorpelstückchen grösstentheils zergangen sind (5—10 Minuten)[1]. Die Lösung wird mit Natriumcarbonat neutralisirt, resp. schwach alkalisirt in ein Reagensglas filtrirt und dieses in kaltes Wasser gesetzt. Die Lösung bildet nach einiger Zeit eine mehr oder weniger feste Gallerte von Knochenleim, Glutin (auch Gelatine genannt). Das Osseïn ist beim Kochen mit Wasser in das isomere Glutin übergegangen.

II. Verhalten des Leims (Glutins).

Zur Untersuchung dient eine Lösung von käuflichem Leim (beste weisse Gelatine des Handels). — Circa 5 g

1) Dabei bleibt häufig ein von der Salzsäure nicht angegriffener Kern von Knochen zurück.

Gelatine werden in einer Abdampfschale mit Wasser übergossen und stehen gelassen. Sie zeigt sich am nächsten Tage oder nach mehreren Stunden stark gequollen, jedoch nicht gelöst. Das überstehende Wasser wird abgegossen, 40 ccm Wasser hinzugesetzt und auf dem Wasserbad erhitzt, bis die Gelatine zergangen ist, dann abgekühlt: man erhält bald eine ziemlich feste Gallerte. Zu derselben fügt man nun noch 190 ccm Wasser und erwärmt auf's Neue. Die so erhaltene ungefähr 2 proc. Lösung dient, nachdem sie sich etwas abgekühlt hat, zu folgenden Reactionen.

1. Antheile der Lösung werden im Reagensglas mit Tanninlösung, sowie mit Salzsäure + Phosphorwolframsäure versetzt: dicke Fällungen. Gemeinsames Verhalten aller Eiweisskörper, ihrer näheren Derivate (Albumosen und Pepton), sowie der gewebebildenden Substanzen.

2. Kochen der Lösung bewirkt keinen Niederschlag, auch nicht bei Zusatz von etwas Essigsäure.

3. Zusatz von Essigsäure + Ferrocyankalium: kein Niederschlag (Unterschied von Eiweiss und Albumosen).

4. Zusatz von Quecksilberchlorid: kein Niederschlag (Unterschied von Albumosen und Pepton).

5. Kochen nach Zusatz von $^1/_3$ Vol. Salpetersäure bewirkt nur ganz schwache Gelbfärbung: Leim bildet nur äusserst wenig sogenannte Xanthoproteinsäure, weil ihm die aromatische Gruppe im Molecül zum grossen Theil fehlt und namentlich die Phenolgruppe oder Tyrosingruppe gänzlich mangelt.

6. Zusatz von Natronlauge + etwas Kupfersulfatlösung bewirkt blauviolette Färbung der Lösung, welche jedoch nie eine purpurrothe Nüance zeigt (Unterschied von Pepton); beim Erhitzen zum Sieden wird die Färbung, wenn man wenig Kupfersulfat hinzugesetzt

hat, mehr roth; bei Anwendung von viel Kupfersulfat bewirkt Kochen keine merkliche Farbenveränderung.

7. Kochen mit Millon'schem Reagens bewirkt nur schwache Rosa- bis Rothfärbung (zweckmässig erhitzt man zuerst die Leimlösung zum Sieden, tropft einige Tropfen Millon's Reagens hinzu und erhitzt dann weiter). Unterschied von Eiweiss, der auf dem Fehlen der Tyrosingruppe im Glutin-Molecül beruht. Die geringe Rothfärbung ist auf Beimischung von Albumosen oder Pepton zu beziehen.

8. Zusatz von Bromwasser bewirkt starken gelben Niederschlag von zäher klebriger Beschaffenheit.

Dem Leim kommt im höchsten Masse die Eigenschaft zu, manche Niederschläge in feinster Suspension zu halten, so dass sie durch alle Filter hindurchgehen, oder selbst das Entstehen von Niederschlägen gänzlich zu verhindern.

a) Eine Probe der Leimlösung wird im Reagensglas mit einigen Tropfen bas. Bleiacetat versetzt: die Lösung bleibt unverändert (Leim ist durch Metallsalze im Allgemeinen nicht fällbar), nunmehr wird die Mischung auf ca. 30 ccm verdünnt und Schwefelwasserstoff eingeleitet: es resultirt eine schwarzbraune Flüssigkeit, welche unverändert durch Filtrirpapier hindurchgeht; ein Theil derselben, mit Wasser verdünnt, giebt eine klare hellbraune Lösung, aus welcher sich kein Schwefelblei abscheidet.

b) Eine ganz kleine Quantität Hypoxanthin wird in einigen ccm verdünntem Ammoniak gelöst, die Lösung in 2 annähernd gleiche Hälften getheilt, die eine α) mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt, die andere β) mit dem doppelten Volumen Leimlösung. Zu beiden Proben wird Silberlösung hinzugesetzt. Bei α) entsteht ein flockiger Niederschlag von Hypoxanthinsilberoxyd, bei β) nicht, die Lösung wird höchstens leicht opalescent. Der Leim verhindert die Ausfällung von Hypoxanthinsilberoxyd vollständig.

II. Die Mineralbestandtheile des Knochens.

Die Hälfte der erhaltenen salzsauren Lösung wird mit Ammoniak alkalisirt, dann wieder mit Essigsäure angesäuert: der beim Ammonzusatz entstandene Niederschlag löst sich bis auf einen geringen flockigen Rest von phosphorsaurem Eisenoxyd, welcher vermuthlich vom Blutgehalt des Knochens herrührt (wenigstens zum Theil von diesem), wieder auf. Man filtrirt und verwendet einen kleinen Theil des Filtrates zum Nachweis der Phosphorsäure, den grösseren Rest zum Nachweis von Calcium und Magnesium.

a) Der flockige Niederschlag wird ausgewaschen und durch Aufgiessen von einigen ccm verdünnter Salzsäure gelöst, in der Lösung Eisenoxyd durch Ferrocyankalium, Phosphorsäure durch molybdänsaures Ammon nachgewiesen.

b) Filtrat vom Ferriphosphat.

1. Nachweis von Phosphorsäure durch Zusatz von Uranlösung: gelblich-weisser Niederschlag von Uranylphosphat $(UrO)_2HPO_4$.

2. Ausfällung des Calcium durch hinreichenden Zusatz von Ammoniumoxalat als oxalsaurer Kalk $Ca_2C_2O_4 + H_2O$. Zum klaren Filtrat (event. durch Erwärmen und wiederholtes Zurückgiessen auf das Filter zu klären), welches sich bei weiterem Zusatz von oxalsaurem Ammon nicht trüben darf, setzt man Ammoniak bis zur alkalischen Reaction: krystallinischer Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat $MgNH_4PO_4 + 6H_2O$, nach einigen Minuten sich ausscheidend.

Der Nachweis der Mineralbestandtheile des Knochens kann auch in der Knochenasche geführt werden; hierzu genügt etwa 0,5—1 g Knochenasche. Die Kohlensäure ist hierbei leichter als solche zu constatiren. Der Gang der Untersuchung ist derselbe.

Kapitel XIV: **Untersuchung des Unterhautfettgewebes.**

I. Trennung von Fett und Bindegewebe.
II. Spaltung des Fettes in Fettsäure und Glycerin.

I. Trennung von Fett und Bindegewebe.

10 g Fettgewebe[1]) wird mit dem Messer oder der Scheere fein zerschnitten, dann in der Reibschale, soweit als angänglich, zerquetscht, in einen Kolben gebracht und mit 40 ccm Alkohol absolut. im Wasserbad zum Sieden erhitzt. Das Fett geht dabei in Lösung, während die bindegewebige Grundlage ungelöst zurückbleibt. Man filtrirt, wäscht zuerst mit Alkohol, dann ein bis zwei Mal mit Aether nach, presst den Filterrückstand zwischen Papier ab und lässt den noch anhängenden Aether durch Liegenlassen an der Luft verdunsten: faserige Masse, aus Fettzellen und Bindegewebe bestehend. Man constatirt den Eiweissgehalt des Rückstandes durch Erhitzen einer Probe mit Salpetersäure und nachträglichen Zusatz von Natronlauge (Xanthoprotein-Reaction), sowie durch Kochen einer Probe mit Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Millon'sches Reagens. Der Uebergang des Bindegewebes in Leim ist nicht, wie beim Osseïn, durch einfaches Kochen mit Wasser zu erreichen, hierzu ist vielmehr höhere Temperatur (Kochen unter Druck) oder sehr lange fortgesetztes Kochen erforderlich. Die ätherisch-alkoholische Lösung liefert bei vorsichtigem Verdunsten auf dem Wasserbad: Fett, das langsam erstarrt.

---

1) Zweckmässig Schweinespeck, ungeräuchert.

Reactionen des Fettes.

1. Eine kleine Probe auf *Papier* (nicht Filtrirpapier) verrieben macht dasselbe durchscheinend.

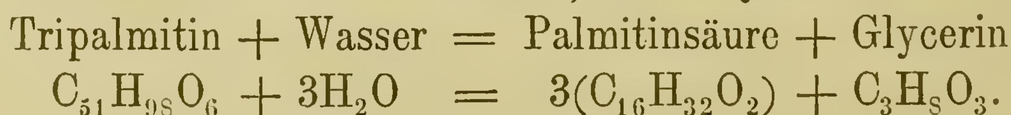
2. Man versetzt einige ccm Alkohol mit 1—2 Tropfen stark verdünnter Natronlauge (etwa Zehntelnormalnatronlauge, 4 p. M. NaHO enthaltend) dann mit soviel Rosolsäurelösung, dass die Lösung intensiv roth erscheint; andererseits löst man ein wenig Fett (1 Tropfen oder ein erbsengrosses Stück) in einigen ccm Aether und giesst die ätherische Lösung des Fettes in die Rosolsäurelösung. Dieselbe ändert ihre rothe Farbe nicht, das *Fett reagirt neutral.*

3. Man verreibt in einer Reibschale eine kleine Quantität (1 Tropfen oder ein erbsengrosses Stück) mit gepulvertem saurem schwefelsaurem Kali (Monokaliumsulfat) und erhitzt das Gemisch in einem *trocknen* Reagensglas: stechender Geruch (Vorsicht!) nach Acroleïn (Acrylaldehyd) $CH_2 = CH-COH$. Der Vorgang ist dabei der, dass sich das Fett zuerst spaltet, dann das Glycerin durch Wasserentziehung in Acroleïn übergeht.

4. Man erwärmt eine kleine Probe im Reagensglas mit *Natriumcarbonatlösung;* das Fett vertheilt sich in der Lösung, dieselbe wird jedoch *nicht klar, Verseifung findet nicht statt,* ebenso wirkt Natronlauge bei Zimmertemperatur *nicht* verseifend.

II. Spaltung des Fettes, Verseifung.

Beim Erhitzen mit Kali- oder Natronlauge, besonders leicht in alkoholischen Lösungen spalten sich die Fette unter Wasseraufnahme in Fettsäuren, welche sich mit dem Alkali zu Seifen verbinden, und Glycerin z. B.



Tripalmitin + Wasser = Palmitinsäure + Glycerin

$$C_{51}H_{98}O_6 + 3H_2O = 3(C_{16}H_{32}O_2) + C_3H_8O_3.$$

Ausführung der Verseifung.

Man wägt ca. 15 g Kalihydrat in einer tarirten Abdampfschale ab, setzt 10 ccm Wasser hinzu und erhitzt auf dem Wasserbad, bis das Kalihydrat sich gelöst hat. Gleichzeitig stellt man 100 ccm 90 proc. (Volum pCt.) Alkohol in einem Messcylinder bereit. Man giesst die Kalilösung in einen Kolben von etwa 400 ccm Inhalt und spült die Schale mit einem Theil des Alkohols nach. Andererseits wägt man 50 g Schweinefett in einer Abdampfschale ab, setzt die Schale auf das Wasserbad, bis das Fett völlig geschmolzen ist, giesst das geschmolzene Fett in denselben Kolben und spült das in der Schale hängengebliebene Fett mit Antheilen des Alkohols unter Erwärmen auf dem Wasserbad nach und giesst schliesslich noch den Rest des Alkohols in den Kolben. Man setzt nunmehr den Kolben auf ein stark kochendes Wasserbad und schüttelt, sobald der Alkohol in's Sieden geräth, die Mischung gut durch. Die Verseifung erfolgt sehr schnell, fast momentan[1]). Um mit Sicherheit festzustellen, ob die Verseifung beendet ist, giesst man eine kleine Probe in einige ccm destillirtes Wasser: die Lösung muss klar sein, sie darf kein unverseiftes Fett in Form von Oeltröpfchen enthalten. Die Lösung enthält nunmehr Seifen und Glycerin nebst überschüssigem Kalihydrat und Alkohol.

Trennung der Fettsäuren und des Glycerins.

Man giesst den Inhalt des Kolbens allmälig unter Umrühren in verdünnte Schwefelsäure, die sich in einem Becherglas befindet und vorher etwas, jedoch nicht bis zum Sieden, erhitzt war. Die Schwefelsäure muss dem angewendeten Kalihydrat etwas mehr als äquivalent sein

---

1) Wenn man die alkoholische Fettlösung für sich in einem Kolben erhitzt, ebenso die alkoholische Kalilösung und den Inhalt des einen Kolben in den anderen giesst, so erfolgt die Verseifung beim Schütteln in der That momentan.

(12 g concentrirte Schwefelsäure in 250 ccm Wasser eingegossen oder 60 ccm 20 proc. Schwefelsäure[1]) und 200 ccm Wasser). Die Fettsäuren scheiden sich als ölige Schicht ab. Ist alle Seifenlösung eingetragen, so lässt man erkalten, resp. kühlt ab, zerstösst alsdann die Fettsäureschicht, lässt die wässrige Flüssigkeit abfliessen und bewahrt sie zur weiteren Untersuchung auf Glycerin auf. Die Fettsäuren zerkleinert man mit dem Glasstab, bringt sie auf's Filter und wäscht so lange, mit gewöhnlichem, schliesslich mit destillirtem Wasser, bis das Waschwasser keine Schwefelsäurereaction mehr giebt[2]). Alsdann bringt man die Fettsäuren in eine Abdampfschale, setzt diese auf's Wasserbad, bis die Fettsäuren geschmolzen sind, lässt völlig erkalten und befreit den erhaltenen Fettsäurekuchen durch Legen auf Filtrirpapier von dem anhängenden Wasser. Die Fettsäuren stellen ein Gemisch von Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$ (flüssige Fettsäure), Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$ und Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ (feste Fettsäuren) dar.

Reactionen mit kleinen Quantitäten der Fettsäuren.

1. Verhalten zu Papier, wie beim Fett.

2. Verhalten zu der alkalisirten Rosolsäurelösung. Dieselbe wird gelb, man kann sogar ziemlich viel Zehntelnormallauge hinzusetzen, ohne dass wieder rothe Färbung auftritt: Die Fettsäuren reagiren sauer.

3. Verhalten zu Monokaliumsulfat beim Erhitzen: kein Acroleïn.

---

1) Unter 20proc. Schwefelsäure ist stets eine solche verstanden, von welcher 1 Liter 200 g concentrirte Schwefelsäure enthält.

2) Ganz rein sind die so dargestellten Fettsäuren nicht. Sie schliessen zunächst wohl immer etwas Kaliumsulfat ein, ausserdem leicht auch etwas Seife. Will man die Fettsäuren hiervon frei haben, so muss man sie entweder wiederholt mit Wasser schmelzen, oder — einfacher — mit Aether ausziehen und die Aetherlösung mit Wasser durchschütteln, die ätherische Lösung abdestilliren resp. verdunsten.

4. Verhalten zu halbgesättigter Natriumcarbonatlösung beim Erhitzen: Die Fettsäuren lösen sich auf unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Natronseife. Man kühlt das Reagensglas in Wasser ab: Die Lösung erstarrt zu einer Gallerte von sog. Seifenleim.

5. 2 g Fettsäuren übergiesst man mit 100 ccm Wasser, erhitzt und bringt die Fettsäuren durch möglichst geringen Ueberschuss von Natronlauge in Lösung: Seifenlösung. Reactionen mit der abgekühlten, jedoch nicht völlig erkalteten Lösung in einzelnen Proben.

1. Zusatz von Salzsäure: Ausscheidung von Fettsäuren.

2. Zusatz von Chlorcalcium: unlösliche Kalkseife, die Flüssigkeit verliert die Eigenschaft beim Schütteln zu schäumen.

3. Zusatz von Bleiacetat und Erwärmen: weisser Niederschlag, welcher beim Erwärmen zäh und klebrig wird: „Bleipflaster".

4. Auf einige ccm der Seifenlösung giesst man einige Tropfen eines Pflanzenöls oder Leberthran und schüttelt einmal durch: gleichmässig weiss gefärbte Flüssigkeit durch Emulsionsbildung. Die Seifen haben die Fähigkeit Fett zu emulgiren. — Man wiederhole den letzten Versuch, nehme jedoch statt der Seifenlösung einige (4) Tropfen Natriumcarbonatlösung: auch jetzt tritt Emulgirung ein, jedoch geschieht dieses nur dann, wenn die Fette freie Fettsäuren enthalten, weil sich dann aus Fettsäure und Natriumcarbonat Seife bildet, absolut neutrale, fettsäurefreie Fette werden nicht emulgirt.

5. In ein trockenes Reagensglas bringt man etwas Fettsäure, in ein anderes ungefähr ebensoviel Fett. Man stellt beide Gläser in ein zum Theil mit Wasser gefülltes Becherglas und erhitzt dieses auf dem Drahtnetz, indem man durch fortdauerndes Rühren mit einem Glasstab, welcher am Ende mit Gummi bezogen ist, für eine möglichst gleichmässige Vertheilung der Temperatur sorgt:

das Fett schmilzt früher als die zugehörige Fettsäure d. h. der Schmelzpunkt des ersteren liegt niedriger. Dieses ist eine ausnahmslose Regel.

Trennung der festen Fettsäuren und der Oelsäure.

Die Hauptquantität der Fettsäuren bringt man wiederum in einer Schale durch Erhitzen auf dem Wasserbad zum Schmelzen, setzt dann 100 ccm 70 proc. Alkohol hinzu, und erhitzt noch etwas weiter, filtrirt heiss in eine Schale oder ein Becherglas und lässt völlig erkalten. Die Lösung erstarrt zu einem Brei von krystallisirten festen Fettsäuren, während die Oelsäure nebst einem Theil der festen Fettsäuren in Lösung bleibt. Man verdünnt den Brei mit 100 ccm 70 proc. Alkohol, filtrirt durch ein nicht angefeuchtetes Filter, wäscht noch etwas mit 70 proc. Alkohol und bewahrt das Filtrat auf.

Die festen Fettsäuren presst man zwischen Filtrirpapier ab. Das Filtrat giebt beim Verdunsten auf dem Wasserbad eine bei Zimmertemperatur salbenförmige Masse, die aus Oelsäure mit Beimischungen von festen Fettsäuren besteht.

Die Reindarstellung der Oelsäure sowie die Trennung der Palmitinsäure und Stearinsäure erfordert ein etwas umständlicheres Verfahren.

Darstellung der Oelsäure.

Die salbenförmigen Fettsäuren werden durch Erwärmen mit Natriumcarbonatlösung und viel Wasser gelöst (klare Lösung), die Lösung mit neutralem Bleiacetat gefällt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, dann mit Essigsäure schwach angesäuert. Die Bleisalze scheiden sich in zähen klumpigen Massen aus. Man giesst die überstehende Flüssigkeit ab und knetet das Bleisalz unter Erwärmen nochmals mit Wasser durch, entfernt das anhängende Wasser durch Erhitzen auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten zerkleinert man das Bleipflaster, mischt es mit etwa dem dreifachen Volumen Gyps oder Caolin (schwach gebrannter Thon, zerkleinert) oder Sand, verreibt damit, bringt das Gemisch in einen trockenen Kolben, übergiesst mit dem doppelten bis dreifachen Volum Aether

und lässt unter wiederholtem Schütteln bis zum nächsten Tage stehen. Aus der filtrirten ätherischen Lösung fällt man das Blei durch Salzsäure vollständig aus, bringt die Aetherlösung in einen Schütteltrichter und schüttelt wiederholt mit Wasser durch. Die abgetrennte, durch ein trockenes Filter filtrirte, Lösung giebt beim Abdestilliren resp. Verdunsten Oelsäure. Die Reindarstellung beruht darauf, dass das ölsaure Blei in Aether löslich ist, palmitinsaures und stearinsaures dagegen nicht, jedoch löst sich stets auch etwas palmitinsaures und stearinsaures Blei und es bleibt andererseits etwas ölsaures ungelöst im Rückstande.

Trennung der Palmitinsäure und Stearinsäure.

Man löst die festen Fettsäuren in 95 proc. Alkohol (auf je 1 g 20 ccm Alkohol), nimmt dann ein Zehntel von der Lösung ab und bestimmt, wieviel von einer alkoholischen Lösung von neutralem Bleiacetat zur vollständigem Ausfällung erforderlich ist. Alsdann misst man 9 Mal soviel derselben Bleiacetatlösung ab und theilt dieselbe in 5 gleiche Theile. Man setzt das erste Fünftel zu der alkoholischen Fettsäurelösung hinzu, filtrirt ab, fällt dann mit dem zweiten Fünftel etc. („fractionirte Fällung"). Jeder Niederschlag wird mit kaltem Alkohol gewaschen, abgepresst, dann mit Salzsäure und Aether zersetzt, die mit Wasser gewaschenen Aetherauszüge verdunstet und der Schmelzpunkt bestimmt[1]). — Eine vollständige Trennung der Palmitinsäure und Stearinsäure ist nur bei mehrmaliger Wiederholung der fractionirten Fällung zu erreichen. Davon, dass die festen Fettsäuren aus verschiedenen Säuren zusammengesetzt sind, kann man sich auch auf einfachem Wege überzeugen, indem man die heisse Lösung von 5 g der Fettsäure in 100 ccm 95proc. Alkohol bis zum nächsten Tage stehen lässt, die ausgeschiedene Fettsäure abfiltrirt, abpresst und den Schmelzpunkt bestimmt: derselbe liegt bei ca. 66°. Durch Verdunsten des Alkoholauszuges erhält man eine Säure vom Schmelzpunkt 56°. Beide Präparate stellen Gemische von Palmitinsäure und Stearinsäure dar. In dem ersteren überwiegt die Stearinsäure, in dem zweiten die Palmitinsäure.

Isolirung des Glycerins $C_3H_5(OH)_3$.

In der bei der Ausfällung der Fettsäuren aus der Seifenlösung erhaltenen wässerigen Lösung befindet sich

1) Hammelfett liefert mehr feste Fettsäuren, speciell Stearinsäure, wie Schweinefett.

das Glycerin neben Kaliumsulfat und freier Schwefelsäure. Man filtrirt die Lösung, neutralisirt nahezu mit Natronlauge, dann vollends mit Natriumcarbonat, dampft anfangs auf freiem Feuer, dann auf dem Wasserbad soweit wie möglich ein und vermischt den Rückstand mit 50 ccm 90proc. Alkohol. Die nach einigem Stehen filtrirte Lösung dampft man auf dem Wasserbad wieder stark ein, nimmt mit Alkohol absol. auf, sodass das Volumen der Mischung im Ganzen 25 ccm beträgt. Ohne zu filtriren, setzt man 25 ccm Aether hinzu, schüttelt gut durch, lässt einige Zeit, am besten bis zum nächsten Tage stehen. Hierdurch werden die noch vorhandenen Salze grösstentheils entfernt. Man filtrirt und verdampft das ätherisch-alkoholische Filtrat vorsichtig auf einem schwach erwärmten Wasserbad. Das Glycerin wird in Form eines nur schwach gelb gefärbten Syrups von intensiv süssem Geschmack erhalten.

Reactionen.

1. Man mischt in einem Uhrglas einen Tropfen des Glycerins mit etwas Borax und bringt das Gemisch am Platindraht in die Bunsen'sche Flamme. Die Flamme färbt sich vorübergehend grün (Bildung von Borsäureglycerinäther).

2. Mit einem Tropfen stellt man die Acroleinreaction an (siehe S. 270).

3. Den Rest verdünnt man mit Wasser (klare Lösung!), setzt Natronlauge hinzu, dann einige Tropfen Kupfersulfat. Das anfangs sich ausscheidende Kupferhydroxyd löst sich zu einer tiefblauen Flüssigkeit. Dieselbe giebt beim Erhitzen keine Ausscheidung von Kupferoxydul, bleibt vielmehr unverändert (Unterschied von manchen Zuckerarten, namentlich Traubenzucker).

Kapitel XV: **Dotter und Albumen des Hühnereies.**

a) Eidotter.

I. Zerlegung des Dotters in seine Bestandtheile.
II. Darstellung von Vitellin und Lecithin.

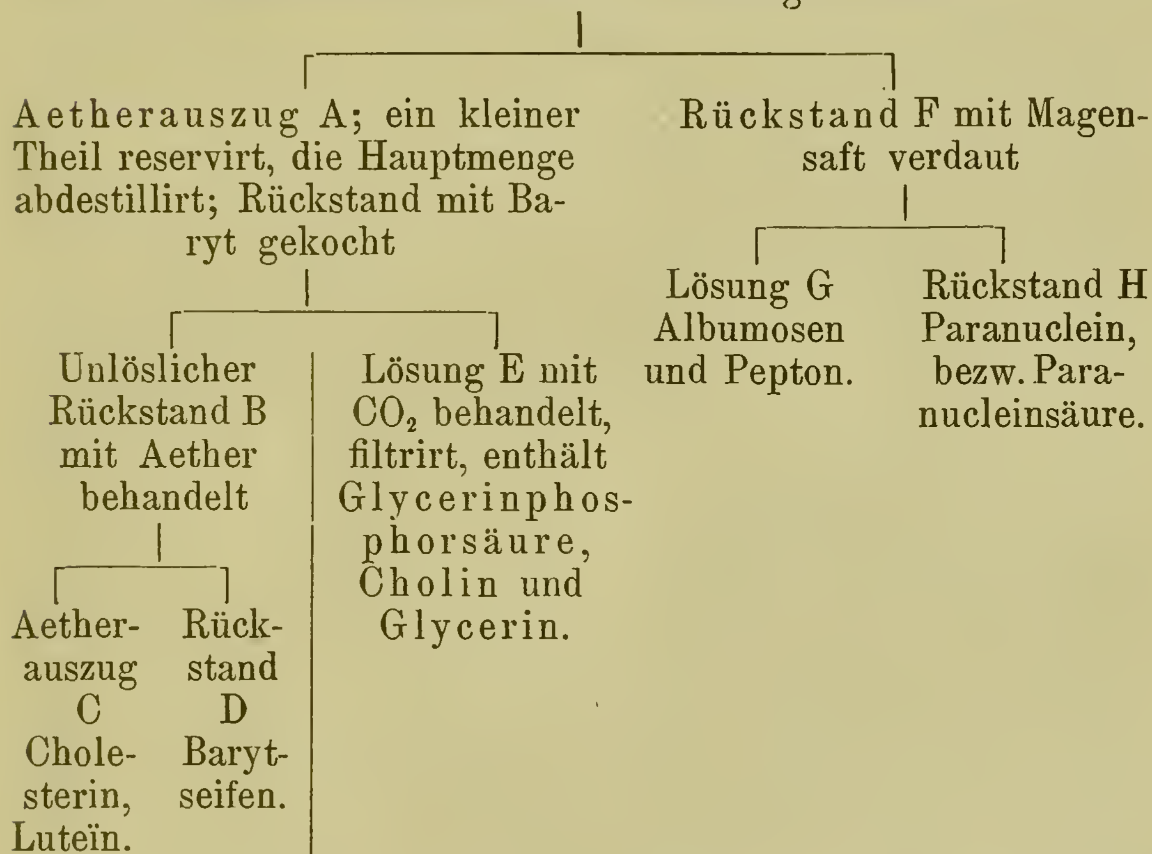
b) Albumen.

I. Reactionen des Eieralbumins.
II. Nachweis von Glucose im Albumen.

---

a) Eidotter.

I. Zerlegung des Dotters in seine Bestandtheile.



10 Hühnereidotter werden in einer Flasche oder auch in einem weithalsigen Schütteltrichter mit dem doppelten bis dreifachen Volumen Aether stark durchgeschüttelt, der gelb gefärbte Aetherauszug abgegossen,

sobald er sich gut abgeschieden hat. Geschieht dieses nicht gut, so setzt man etwas Alkohol hinzu. Der Aetherauszug wird durch ein nicht angefeuchtetes Filter filtrirt. Die Ausschüttelung wird so oft mit frischen Portionen Aether wiederholt, bis der Aether sich nur noch wenig gelb färbt. Der Aetherverbrauch lässt sich wesentlich beschränken, wenn man den Aetherauszug successiv abdestillirt und den abdestillirten Aether auf's Neue benutzt. Ein kleiner Theil des ersten Aetherauszuges wird zu Reactionen reservirt.

Die Hauptmenge des Aetherauszuges A wird abdestillirt, der Rückstand unter Erwärmen event. unter Nachspülen mit kleinen Quantitäten Aether möglichst aus dem Kolben herausgebracht in eine Abdampfschale, am besten emaillirte eiserne Schale (der Aether, wenn solcher angewendet wurde, wird durch Verdunsten auf dem Wasserbad verjagt) und in dieser anhaltend mit 50 g krystallisirtem Barythydrat und 400 ccm Wasser unter zeitweisem Ersatz des Verdampfenden gekocht. Dabei wird das Fett in Fettsäuren, welche unlösliche Barytseifen bilden, und Glycerin gespalten, das Lecithin in Fettsäuren (Barytseifen), Glycerinphosphorsäure und Cholin. Die Verseifung ist schwer vollständig zu Ende zu führen, jedoch ist dieses für die weitere Bearbeitung sehr wünschenswerth. Am besten trennt man die in zähen Klumpen ausgeschiedenen Barytseifen, welche event. noch viel unzersetzte Substanz enthalten, von der wässerigen Flüssigkeit ab, extrahirt sie mit Aether, verdunstet den ätherischen Auszug und kocht den Verdampfungsrückstand auf's Neue mit der Barytlösung. Die Zersetzung ist vollständig, wenn Proben des Aetherauszuges der Barytseifen nach dem Verdunsten keine Acroleïnreaction mehr geben (siehe das Kapitel „Unterhautfettgewebe“, S. 270). Schliesslich werden die Barytseifen durch Filtration von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und ausgewaschen.

Die rohen Barytseifen B werden durch Erhitzen

in der Abdampfschale möglichst von Wasser befreit, (event. zum Theil durch Abgiessen) dann nach völligem Erkalten möglichst zerkleinert, in einen Kolben gebracht, in diesem mehrmals mit Aether übergossen, bis sie fast ganz entfärbt sind, filtrirt.

Der Aetherauszug C wird abdestillirt; der Rückstand liefert beim Stehen Cholesterin, welches abgepresst und durch die Chloroform-Schwefelsäure-Reaction identificirt wird (siehe das Kapitel „Gallensteine“ S. 197). Das Papier, welches zum Abpressen des Cholesterins gedient hatte, wird mit Aether extrahirt, dieser spectroskopisch untersucht (Luteïn). Bei der langdauernden Behandlung wird indessen das Luteïn häufig so verändert, dass es auf diesem Wege nicht sicher nachgewiesen werden kann. Man benutzt daher zweckmässig zum Nachweis den reservirten Theil der ursprünglichen Aetherlösung. Bei der spectroskopischen Untersuchung derselben zeigt sich das Blau des Spectrums vollständig ausgelöscht; bei entsprechender Verdünnung mit Aether tritt ein Absorptionsstreifen zwischen Grün und Blau auf, ferner noch eine Andeutung eines zweiten Streifens im Blau. Eine Probe der Aetherlösung entfärbt sich bei Zusatz von starker Salpetersäure schnell nach flüchtiger Grünfärbung. Der grössere Rest des reservirten Theils der Aetherlösung wird bei gelinder Wärme verdunstet, der Rückstand in wenig Chloroform gelöst.

Ein Theil der Chloroformlösung wird mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt: der Farbstoff geht nicht in die alkalische Lösung über (Unterschied von Bilirubin resp. Haematoidin).

Ein anderer Theil mit starker Salpetersäure versetzt und umgeschüttelt: zuerst Blaufärbung, dann Entfärbung.

Den Rückstand D verreibt man in einer Reibschale mit Salzsäure im Ueberschuss, bringt den Brei in einen Scheidetrichter, setzt noch etwas Wasser hinzu und schüttelt mit Aether aus. Man lässt die wässrige chlor-

baryumhaltige Flüssigkeit abfliessen und schüttelt den Aetherauszug noch mehrmals mit Wasser durch. Der Aetherauszug hinterlässt beim Verdunsten Fettsäuren (betreffs des Nachweises siehe das Kapitel „Unterhautfettgewebe“ S. 272).

Die Lösung E wird durch Einleiten von Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit, von Baryumcarbonat abfiltrirt. Dieselbe enthält Glycerin, Glycerinphosphorsäure und Cholin. Sie wird möglichst eingedampft. Zum Nachweis der Glycerinphosphorsäure $C_3H_5(OH)_2PO_4H_2$ verreibt man einen Theil des beim Eindampfen bleibenden Rückstandes mit dem mehrfachen Volumen Salpetermischung, erhitzt in einem Tiegel zum Schmelzen und weist in der Schmelze Phosphorsäure nach, am Besten mit molybdänsaurem Ammon (siehe das Kapitel „Milch“ S. 98). Da phosphorsaurer Baryt in Wasser unlöslich ist, so beweist der Nachweis der Phosphorsäure in diesem Falle die Gegenwart einer phosphorhaltigen Säure, welche mit Baryt ein lösliches Salz bildet, als solche ist nur die Glycerinphosphorsäure bekannt.

Zum Nachweis des Cholins $\left.\begin{matrix}HO . CH_2 . CH_2 \\ (CH_3)_3\end{matrix}\right\} N . OH$ zieht man den grösseren Theil des beim Eindampfen der Lösung E bleibenden Rückstandes mit Alkohol absolut. aus [1]), fällt die Lösung mit Platinchlorid, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Alkohol nach und krystallisirt das erhaltene Neurinplatinchlorid aus Wasser um. Dasselbe krystallisirt in grossen orangerothen Prismen oder sechsseitigen Tafeln.

1) Dabei bleibt glycerinphosphorsaurer Baryt unlöslich zurück, jedoch geht stets ein erheblicher Theil der Glycerinphosphorsäure in Lösung, vermutlich als glycerinphosphorsaures Cholin, indem das Cholin beim Einleiten von Kohlensäure wie Ammoniumcarbonat wirkt, d. h. aus dem glycerinphosphorsaurem Baryt Baryumcarbonat ausfällt.

Der Rückstand F wird durch Verreiben in einer Reibschale vom Aether befreit, dann 24—48 Stunden mit 1 l künstlichen Magensaft (siehe das Kapitel „Verdauung“ S. 136) digerirt. Das Eiweiss geht in Form von Acidalbumin, Albumose und Pepton in Lösung, als unlöslicher Rückstand bleibt Paranuclein bezw. ein Gemisch von Paranuclein und Paranucleinsäure [1]). Man filtrirt dasselbe ab, wäscht es mit Wasser, Alkohol-Aether und ermittelt den Phosphorgehalt durch Schmelzen mit Soda + Salpetersäure (siehe das Kapitel „Milch“ S. 98).

II. Darstellung von Vitellin, Nachweis von Lecithin direct.

2 Eidotter werden in einem breithalsigen Glasstöpselglas mit 200 ccm reinen säurefreien Aether kräftig durchgeschüttelt, dann 5 ccm Alkohol hinzugesetzt. Der Alkoholzusatz hat die Wirkung, dass sich aus der gleichmässig trüben Mischung ein zäher, schleimiger, klebriger Niederschlag absetzt [2]). Man giesst die Aetherlösung möglichst vollständig ab, giesst dann 100 ccm 15 proc. Kochsalzlösung auf. Beim Umschütteln löst sich der Niederschlag in der Kochsalzlösung zu einer etwas trüben Flüssigkeit auf; man bringt die Lösung in einen Scheidetrichter und schüttelt sie mit dem gleichen Volumen Aether durch. Sie wird dabei fast, aber nicht ganz klar. Man trennt die wässrige Flüssigkeit ab und lässt sie bis zum nächsten Tage stehen; es tritt dann meistens

1) Die Rückstände zeigen mitunter einen sehr hohen Phosphorgehalt, bis etwa 9 pCt.

2) Nicht selten kommt es vor, dass sich schon beim Schütteln mit Aether allein ein Niederschlag absetzt; dieser Niederschlag ist stets flockig und löst sich nicht in Kochsalzlösung. Sobald diese Erscheinung zur Beobachtung kommt, ist die weitere Bearbeitung als nutzlos aufzugeben. Vermuthlich ist das Alter der Eier von Einfluss auf ihr Verhalten.

eine neue Trübung ein, welche sich durch nochmaliges Schütteln mit Aether beseitigen lässt. Die wiederum abgetrennte wässrige Flüssigkeit wird gemessen und in das 10 fache Volumen destillirtes Wasser eingegossen. Der entstehende äusserst zarte Niederschlag wird am nächsten Tage abfiltrirt, mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen. In diesem Zustand enthält der Niederschlag noch beträchtliche Quantitäten von Lecithin, von dem es zweifelhaft ist, ob es dem Nucleoalbumin, als welches das Vitellin zu betrachten ist, nur anhaftet oder chemisch damit verbunden ist, doch ist das Erstere das Wahrscheinlichere. Man bringt den Niederschlag in einen Kolben und kocht ihn auf dem Wasserbad mit Alkohol absolutus aus, filtrirt ab, wäscht mit Alkohol, dann mit Aether, verreibt schliesslich zur Vertreibung des Aethers in der Reibschale oder bringt über Schwefelsäure in den Exsiccator resp. Vacuum. Man erhält so ein feines weisses oder leicht gelbliches Pulver, dessen Phosphorgehalt nur 0,95 pCt. beträgt. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind wesentlich andere, als die des frischen noch lecithinhaltigen Niederschlages; vermuthlich geht das Vitellin beim Kochen mit Alkohol in coagulirten Zustand über, jedoch ist bisher kein Verfahren bekannt, welches ermöglicht, das Vitellin von Lecithin zu befreien, ohne dasselbe gleichzeitig zu coaguliren.

Die alkoholische Lösung liefert beim Eindampfen auf dem Wasserbad einen gelblichen zähen Rückstand, welcher der Hauptsache nach aus Lecithin besteht[1].

---

1) Es liegt nahe, die Darstellung des Vitellins mit der unter I angegebenen Bearbeitung des Eidotters zu vereinigen, allein es hat sich ergeben, dass dieses im Allgemeinen nicht zweckmässig ist, weil sich der bei der Bearbeitung der grossen Quantitäten bleibende Rückstand in der Regel nicht mehr gut in Kochsalzlösung löst; vermuthlich ist die lange Dauer der Bearbeitung Schuld daran.

b) Das Albumen.

Das Albumen des Eies besteht hauptsächlich aus einer concentrirten etwa 11—12 proc. Lösung eines specifischen Eiweisskörpers, des Ovalbumins, Eiereiweiss oder Eieralbumin, welche in ein, an Quantität sehr zurücktretendes, Maschenwerk von Membranen eingeschlossen ist. Neben dem Eieralbumin sind auch sehr kleine Quantitäten eines Globulins, Traubenzucker und Aschenbestandtheile vorhanden.

I. Reactionen des Eieralbumins.

Zur Anstellung von Eiweissreactionen werden 20 ccm Albumen mit 150 ccm Wasser in einem Kolben kräftig durchgeschüttelt, dann filtrirt. Die (ca. 1,5 proc.) Lösung muss, abgesehen von einer leichten Opalescenz, klar sein. Die ersten Antheile des Filtrates sind häufig trüb; man giesst sie zur Klärung auf das Filter zurück. Man prüft die Reaction und wiederholt die beim Blutserum (siehe das Kapitel „Blut") beschriebenen Reactionen. Dieselben sind denen des verdünnten Serum sehr ähnlich, unterscheiden sich jedoch in einigen Einzelheiten.

1. Beim Erhitzen zum Sieden trübt sich die Lösung weisslich, und zwar stärker, als die Serumlösung, eine Ausscheidung von coägulirtem Albumin tritt jedoch nicht ein. Dieselbe erfolgt bei vorsichtigem Zusatz von Essigsäure. Die Ausscheidung ist nicht so flockig, wie Serumalbumin, sondern sieht etwas gequollen aus. Ein weiterer Zusatz von Essigsäure löst den Niederschlag nicht so leicht, wie beim Serumalbumin[1]. No. 2, 3, 4, 5 wie beim Serum.

6. Eine Probe wird mit dem halben Volumen Natron-

---

1) Der Ausdruck „Serumalbumin" ist hier nur der Kürze wegen gebraucht an Stelle von „Eiweisskörper des Blut serums".

lauge erhitzt: es bildet sich Alkalialbuminat: neutralisirt man die abgekühlte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure, so scheidet sich Albuminat aus. Im Ueberschuss der Säure löst sich dieses weit schwieriger, wie beim Serum.

7 und 8 wie beim Serum.

9. Versetzt man eine Probe mit Salpetersäure bis zur bleibenden Fällung, dann mit dem gleichen Volumen Alkohol absolut., so löst sich das ausgefällte Albumin nicht oder nur sehr unbedeutend (Unterschied vom Serumalbumin).

10. Setzt man zu einer Probe starke Salpetersäure von 1,48 spec. Gew., so entsteht ein Niederschlag, welcher sich noch nicht löst, wenn die Quantität der Salpetersäure etwa das halbe Volumen der Eiweisslösung beträgt. Hierzu ist vielmehr grösserer Zusatz oder Erwärmen erforderlich (Unterschied vom Serumalbumin).

11. Beim Durchschütteln einer Probe mit dem gleichen Volumen Aether tritt allmälig Gerinnung ein.

12. Erhitzt man eine Probe nach dem Zusatz des gleichen Volumens Natronlauge von 1,34 spec. Gew. und einigen — 3 — Tropfen von neutralem Bleiacetat, so schwärzt sie sich. Die Schwärzung ist stärker, wie beim Serumalbumin. Säuert man die Probe dann mit Salzsäure an, so entsteht nicht, wie dort, eine gleichmässig getrübte graugelbe Flüssigkeit, sondern es scheiden sich grobe, schwarzgrau gefärbte Flocken aus, während die Flüssigkeit sich fast ganz klärt. Dieser Unterschied beruht darauf, dass 1. aus dem Eieralbumin sich mehr Schwefel abspaltet, 2. das Albuminat aus Eieralbumin sich schwieriger in Salzsäure löst, als das Albuminat aus Serumalbumin. —

Die Reactionen der zehnfach verdünnten Lösung stimmen mit den für das entsprechend verdünnte Serum angeführten ganz überein.

II. Nachweis des Traubenzuckers.

Das Weisse eines Hühnereies wird mit dem zehnfachen Volumen (ca. 200 ccm) Wasser durchgeschüttelt, in einer nicht zu kleinen Abdampfschale, unter Zusatz von Essigsäure bis zur neutralen Reaction, erhitzt, schliesslich auf freiem Feuer unter gutem Umrühren zum wallenden Sieden erhitzt (Vorsicht des starken Schäumens wegen), bis das Eiweiss sich klumpig abgeschieden hat und die Flüssigkeit ganz klar erscheint. Alsdann filtrirt man, wäscht etwas mit Wasser nach und dampft Filtrat + Waschwasser auf freiem Feuer auf ein kleines Volumen ca. 10—12 ccm ein. Die Hälfte davon dient zur Anstellung der Trommer'schen Probe mit Natronlauge + Kupfersulfat, die andere Hälfte zur Gährungsprobe. Beide fallen unzweifelhaft positiv aus.

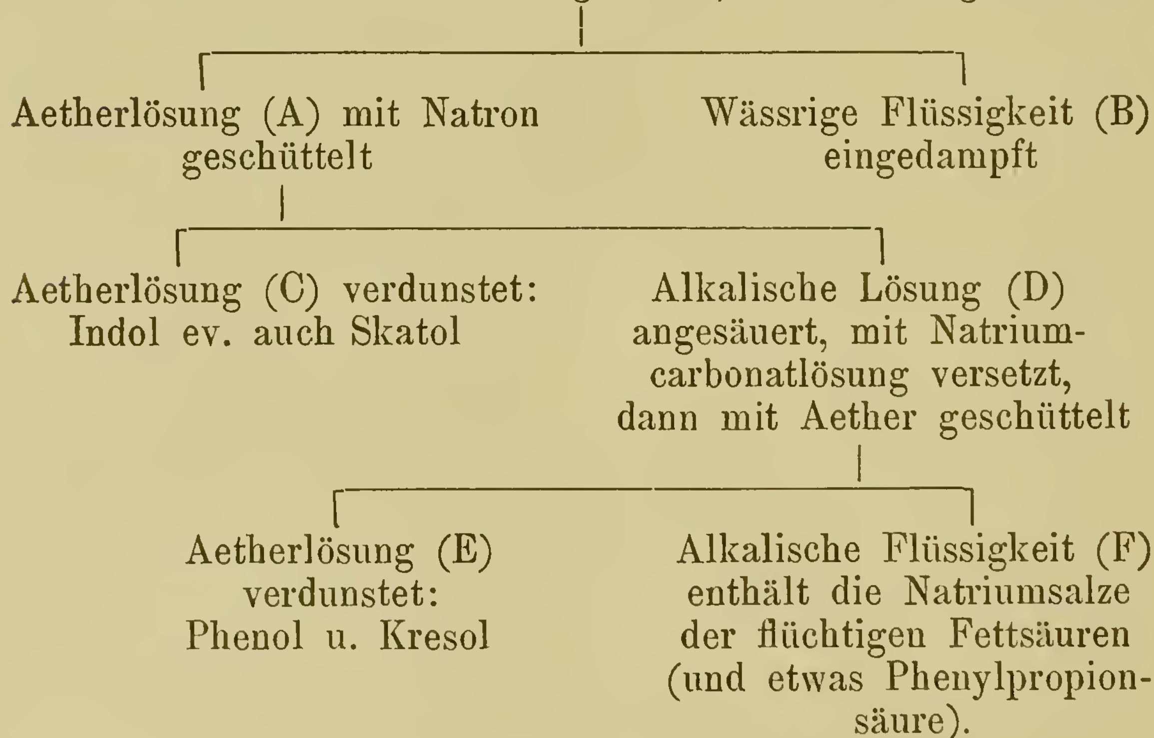
Kapitel XVI: **Untersuchung der Eiweissfäulniss.**

I. Abgekürzte Form.

500 g gehacktes Fleisch, 2 l Wasser, 60 ccm kalt gesättigte Natriumcarbonatlösung werden gemischt in eine Flasche gebracht, gut durchgeschüttelt und 6—8 Tage bei etwa 40° digerirt; die Flasche wird dabei locker verschlossen. Nach der angegebenen Zeit wird die ganze Masse ohne Zusatz von Säuren der Destillation unterworfen. Wenn der Inhalt des Destillirkolbens resp. der Retorte dicklich zu werden anfängt, lässt man erkalten, setzt noch ein Liter Wasser hinzu und destillirt auf's Neue. Destillat und Rückstand werden gesondert bearbeitet.

a) Behandlung des Destillates[1].

Das Destillat mit Salzsäure angesäuert, mit Aether geschüttelt



1) Zeitschr. f. phys. Chem., IX, S. 492.

Das Ausschütteln des ersten Destillates geschieht zweckmässig im Schütteltrichter und zwar in einzelnen Portionen von je etwa 300 ccm und 200 ccm Aether. Man lässt nach tüchtigem Durchschütteln die wässrige Flüssigkeit B ab, giesst ein neues Quantum des Destillates ein etc. Da etwas Aether vom Wasser aufgenommen wird, so setzt man jedesmal etwas neuen Aether hinzu.

Ist sämmtliches Destillat ausgeschüttelt, so vereinigt man die wässrige Flüssigkeit B in einer grossen Schale und lässt diese ruhig stehen, bis der gelöste Aether von selbst verdunstet ist, alsdann dampft man sie ein: es hinterbleibt eine weisse Salzmasse, welche ganz überwiegend aus Chlorammonium besteht.

Die Aetherlösung A wird nun sehr anhaltend mit dem gleichen Volumen Wasser und 50 ccm Natronlauge geschüttelt. Dabei gehen die durch die Fäulniss gebildeten flüchtigen Säuren in die alkalische Lösung D über, während Indol resp. auch Skatol in der Aetherlösung bleiben. Man destillirt den Aetherauszug (jetzt mit C bezeichnet) bei gelinder Wärme ab und lässt ihn vollends freiwillig verdunsten. Es hinterbleibt unreines Indol. Betreffs der Reactionen desselben vergl. die Ausführungen zu dem ausführlichen Schema.

Die alkalische Lösung D wird auf's Neue mit Salzsäure augesäuert, mit Natriumcarbonatlösung versetzt, bis die Flüssigkeit nur noch von freier Kohlensäure sauer resp. neutral reagirt (eine abgenommene Probe muss nach dem Erhitzen alkalische Reaction zeigen), mit Aether geschüttelt. Dabei gehen Phenol und Kresol in den Aether über, während die flüchtigen Fettsäuren als Alkalisalze in der wässrigen Lösung bleiben. Da sich beim Schütteln Kohlensäure entwickelt, so besteht im Schütteltrichter ziemlich starker Druck, es ist deshalb Vorsicht nöthig und der Stöpsel desselben wiederholt zu lüften. Die Aetherlösung E wird von der wässrigen Flüssigkeit F abgetrennt.

Die ätherische Lösung E hinterlässt, verdunstet, ein noch unreines Gemisch von Phenol und Kresol, hauptsächlich Parakresol. Um sich von der Gegenwart dieser Substanzen zu überzeugen, erhitzt man das Oel in einem Kolben mit Wasser, lässt erkalten.

1. Eine Probe der Lösung versetzt man mit Eisenchloridlösung: schmutzig-blaugraue Färbung.

2. Eine zweite Probe wird mit Millon'schem Reagens erwärmt: Rothfärbung.

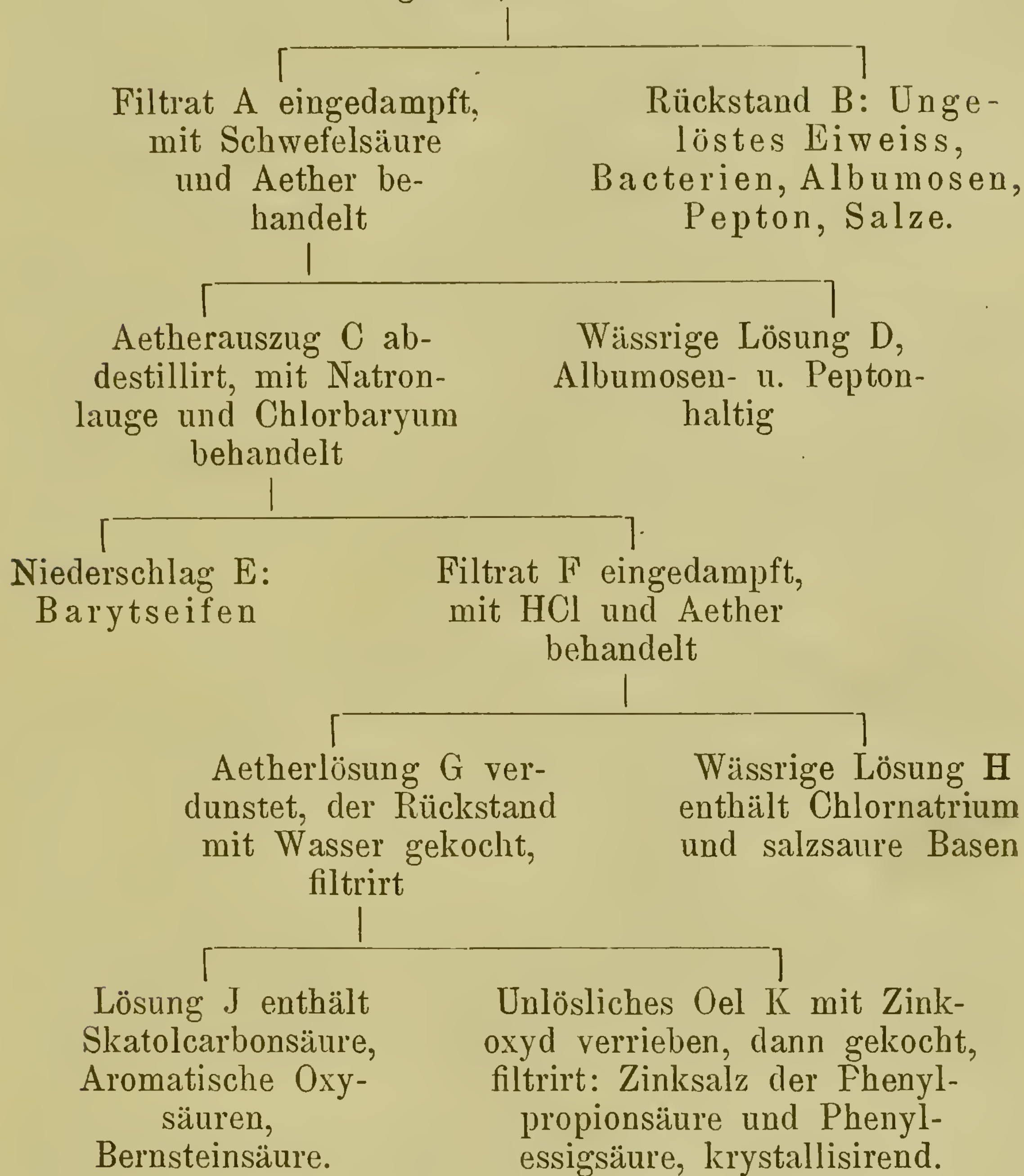
3. Eine dritte Probe wird mit Bromwasser versetzt: Niederschlag von Tribromphenol und Tribromkresol (resp. noch anderen Bromverbindungen).

Genaueres betreffs des Phenols und Kresols siehe bei den Ausführungen zu dem ausführlicheren Schema.

Die wässrige Flüssigkeit F wird wieder in den Schütteltrichter gebracht, mit Salzsäure stark angesäuert und mit wenig Aether geschüttelt (Vorsicht wegen der dabei sich entwickelnden Kohlensäure). Die abgetrennte ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten die flüchtigen fetten Säuren, denen noch eine kleine Quantität von Homologen der Benzoësäure beigemischt ist.

b) Behandlung des Destillationsrückstandes.

Der Destillationsrückstand eingedampft, mit Alkohol gefällt, filtrirt



Der Destillationsrückstand zeigt saure Reaction. Um beim Eindampfen ein Entweichen von Phenylpropionsäure und Phenylessigsäure mit den Wasserdämpfen zu verhüten, muss man denselben durch Zusatz von Natriumcarbonat alkalisiren. Da die Flüssigkeit noch Ammonsalze enthält, muss man von Zeit zu Zeit immer wieder auf's Neue alkalisiren. Man dampft bis zum Syrup ein, fällt mit dem mehrfachen Volum Alkohol und filtrirt, am besten

erst am nächsten Tage, von dem aus ungelöstem Eiweiss etc. bestehenden Niederschlag B ab.

Das Filtrat A wird durch Eindampfen auf dem Wasserbad von Alkohol befreit, der Rückstand in 150 ccm verdünnter Schwefelsäure (20 proc. = 200 g SO_4H_2 im Liter) gelöst und wiederholt, jedoch nicht zu heftig mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether setzt sich oft sehr schwer ab und es ist nicht selten nothwendig, zum Zweck der Abscheidung des Aethers Alkohol hinzuzufügen.

Die zurückbleibende wässrige Lösung D enthält neben freier Schwefelsäure noch Albumosen und Pepton.

Der Aetherauszug C wird abdestillirt, der Rückstand in Wasser und Natronlauge gelöst (bis zur alkalischen Reaction) und zur Ausfällung von Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure mit Chlorbaryumlösung versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, nach einigem Stehen filtrirt.

Der Niederschlag E besteht aus Barytseifen.

Das Filtrat F wird bis zum Volum von etwa 100 ccm eingedampft, dann im Schütteltrichter mit 100 ccm Salzsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt.

Die abgetrennte Aetherlösung G wird abdestillirt, dann auf dem Wasserbad eingedampft. Das zurückbleibende Oel mit heissem Wasser in einen Kolben gespritzt und mit etwa 100 ccm Wasser ausgekocht, erkalten gelassen, filtrirt.

Die wässrige Lösung H enthält Chlornatrium und salzsaure Basen, die bisher nur zum Theil genauer untersucht sind. Will man dieselben darstellen, so dampft man die Lösung möglichst weit ein und zieht den Rückstand mit Alkohol absolut. aus. Die nach einigem Stehen abfiltrirte Lösung wird auf dem Wasserbad verdunstet, der Rückstand wieder mit Alkohol absolut. extrahirt und dieses Verfahren dann so lange wiederholt, bis der Rückstand sich ganz klar in Alkohol absolut. löst. Der nunmehr beim Verdunsten bleibende Rückstand von salzsauren

Basen erstarrt bei Anwendung von Fleisch allmälig, bei Anwendung von Fibrin und Leim unmittelbar nach dem Erkalten krystallinisch.

Die wässrige Lösung J enthält Skatolcarbonsäure und Oxysäuren, die durch Reactionen nachzuweisen sind, die Skatolcarbonsäure namentlich durch die Reaction mit Eisenchlorid, die Oxysäuren durch die Reaction mit Millon'schem Reagens und Bromwasser (siehe hierüber weiter unten die Ausführungen zu dem ausführlichen Schema).

Das in Wasser unlösliche Oel K wird in der Reibschale mit Zinkoxyd verrieben, das Gemisch mit Wasser in einem Kolben gespült und zum Sieden erhitzt, heiss filtrirt, aus dem Filtrat krystallisirt sehr bald ein Zinksalz aus, meistens ein Gemisch der Zinksalze beider Säuren.

II. Ausführlichere Untersuchung.

2 Kilo Blutfibrin werden mit 8 Liter Wasser, welchem 2 g Kaliumphosphat KH_2PO_4 und 1 g krystallisirtes Magnesiumsulfat zugesetzt sind, in einem grossen Kolben übergossen, 200—240 ccm kaltgesättigte Natriumcarbonatlösung hinzugefügt und der Kolbeninhalt mit Fleischmaceration geimpft. Man erhält dieselbe, indem man ein Gemisch von 10 g feingehacktem Fleisch mit 100 ccm Wasser und 2 ccm Natriumcarbonatlösung 24 Stunden bei 40—42^0 stehen lässt. Man setzt von dieser Mischung einige ccm, zweckmässig auch einige feste Partikelchen dem Kolbeninhalt hinzu. Der Kolben ist mit einem Kork verschlossen, welcher in der Bohrung eine Glasröhre mit Gummischlauch trägt. Der Schlauch steht mit einer Waschflasche in Verbindung. Diese Einrichtung trägt zur Verminderung des Fäulnissgeruches in dem Raume, in welchem der Versuch stattfindet, wesentlich bei[1]).

1) Zweckmässig könnte man zur Bindung des von Nencki in

Man digerirt etwa 6 Tage, auch länger, und destillirt dann die Mischung, am besten aus einer grossen Blechflasche. Das Destillat wird gemessen. Sobald 7 l überdestillirt sind, giesst man etwa $2^1/_2$ l Wasser in das Destillationsgefäss und destillirt ebensoviel ab. In das stark ammoniakalische Destillat gehen Indol und Skatol so gut wie vollständig, Phenol bis auf ganz verschwindend kleine Reste über. Ausserdem befinden sich im Destillat — abgesehen von Schwefelwasserstoff resp. Schwefelammonium, Ammoniumcarbonat und Ammoniumbasen — noch kleine Mengen flüchtiger fetter und aromatischer Säuren, während der grössere Theil dieser Säuren als Natriumsalze im Destillationsrückstand bleiben. Der Gang der Verarbeitung des Destillates und des Destillationsrückstandes ist, abgesehen von kleinen Modifikationen, derselbe, nur mit dem Unterschied, dass die Isolirung resp. Reinigung der Producte, bei der grösseren zu Gebote stehenden Quantität der Substanzen weiter getrieben werden kann.

a) Destillat.

1. Zur Bindung des lästigen Schwefelwasserstoffs empfiehlt es sich, dem Destillat etwas Kupfersulfatlösung hinzuzusetzen und vom Kupfersulfid abzufiltriren. Die wässerige Flüssigkeit B wird, wie sonst, eingedampft, da sie aber Kupfersulfat enthält, destillirt man zweckmässig den Rückstand mit Natronlauge, fängt das Ammoniak in Salzsäure auf und dampft die so erhaltene Lösung ein. Zur Untersuchung auf Ammoniumbasen wird der so erhaltene Rückstand in der üblichen Weise mit Alkohol absolut. ausgezogen, welcher Chlorammonium ungelöst lässt, die Ammoniumbasen mit Platinchlorid gefällt etc.

2. Das beim Verdunsten der Aetherlösung C erhaltene Indol ist noch nicht rein, sondern namentlich mit Phenol resp. Kresol verunreinigt. Um es von diesen Verunreini-

---

den Fäulnissgasen gefundenen Methylmercaptans in die Waschflasche eine 3proc. Cyanquecksilberlösung bringen.

gangen zu befreien, spritzt man es mit heissem Wasser in einen Kolben, setzt Natronlauge hinzu und destillirt, am besten im Dampfstrom. Das Indol geht theils als halbgeschmolzene weisse Masse, theils in Form von Blättchen in das vorgelegte Kölbchen über, zum Theil setzt es sich im Kühlrohr fest. Aus diesem bringt man es, wenn ein weiteres Uebergehen von Indol nicht mehr zu bemerken ist, am besten dadurch in die Vorlage, dass man an die Stelle des Destillirgefässes ein Kölbchen mit Aether an den Kühler ansetzt und dasselbe gelind wärmt. Der im Kühlrohr sich verdichtende Aether löst das Indol auf und die ätherische Lösung fliesst in die Vorlage; schliesslich wird sämmtliches Indol mit Aether ausgeschüttelt, die Aetherlösung abgetrennt und der freiwilligen Verdunstung überlassen, event. nach vorgängiger Concentration durch Abdestilliren. Die im Destillirkolben gebliebene alkalische Flüssigkeit vereinigt man mit der alkalischen Lösung D.

Sehr häufig ist das so gewonnene Indol skatolhaltig. Zur Erkennung dieser Beimischung genügt es, wenn sie einigermassen erheblich ist, eine Probe des Indols mit Wasser zu destilliren: die ersten Tropfen des Destillates enthalten vorwiegend Skatol in perlmutterglänzenden Blättchen, da Skatol mit Wasser weit leichter flüchtig ist, wie Indol[1]).

3. Das durch Verdunsten der Aetherlösung E erhaltene rohe Gemisch von Phenol und Kresol ist gleichfalls durch Destillation im Dampfstrom event. unter Alkalisiren mit etwas Natriumcarbonat, wobei allerdings ein kleiner Theil dieser Substanzen verloren geht, zu reinigen. Aus dem Destillat führt man die in Frage stehenden Substanzen auf's Neue in Aetherlösung über.

4. Die aus der alkalischen Flüssigkeit F erhaltene Säure vereinigt man mit der aus dem Destillationsrückstand erhaltenen flüchtigen Säure (siehe weiter unten).

---

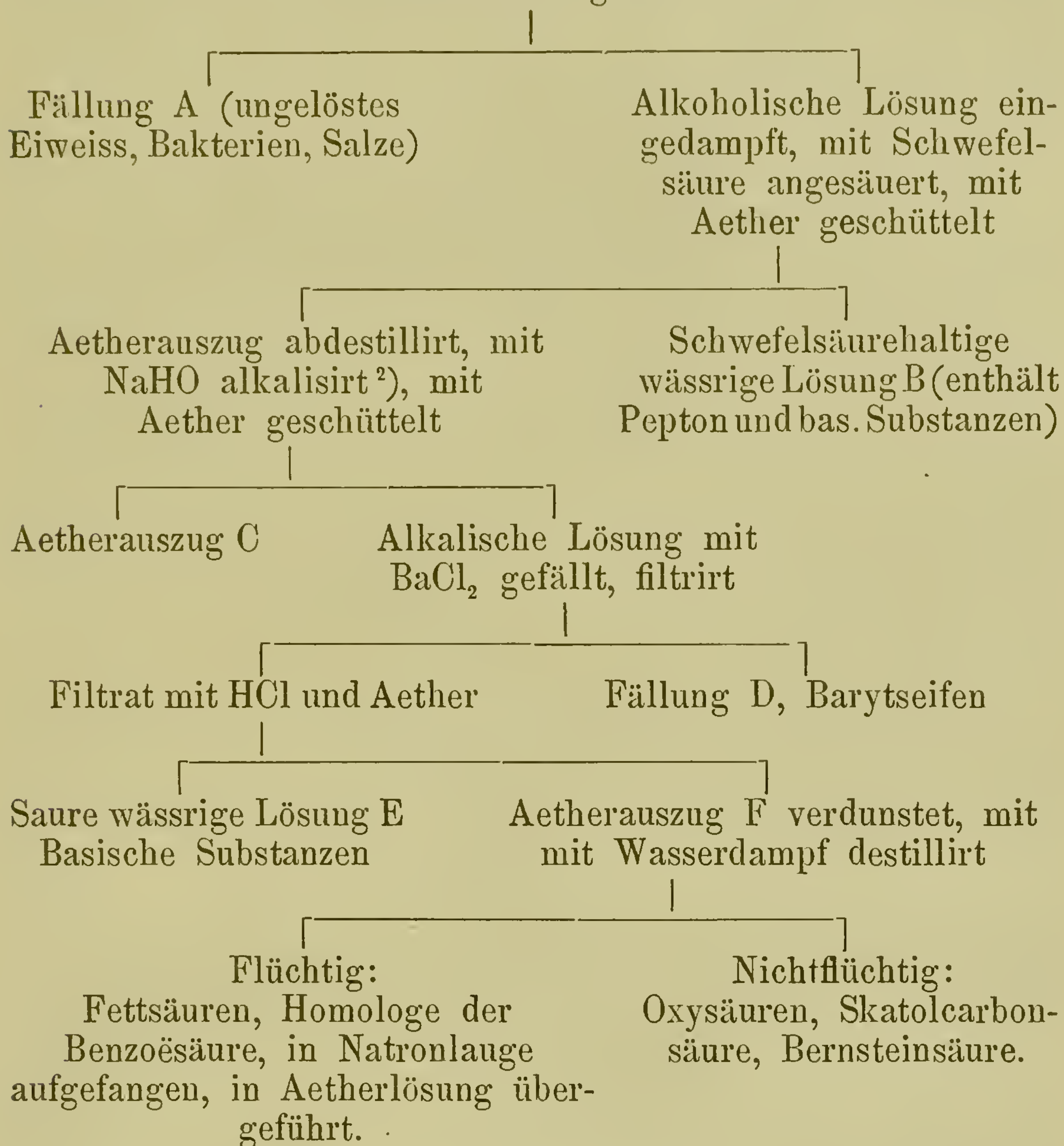
1) Zeitschr. f. phys. Chemie, VIII, S. 438.

b) Destillationsrückstand.

Entsprechend der grösseren Quantität des angewendeten Eiweissmaterials ist auch die Quantität der Reagentien entsprechend zu vergrössern (etwa auf das Vierfache). Die genauere Bearbeitung bezieht sich namentlich auf die im Destillationsrückstand enthaltenen Säuren, aber auch sonst sind einige Modificationen zweckmässig, welche die Reindarstellung der einzelnen Fäulnissproducte erleichtern.

Man benutzt zweckmässig folgendes Schema[1]).

Verarbeitung des Destillationsrückstandes.



Dazu sei noch Folgendes bemerkt:

Der beim Abdestilliren des Aetherauszuges F bleibende ölige Rückstand, welcher flüchtige Säuren, Oxysäuren, Skatolcarbonsäure und Bernsteinsäure enthält, wird im

1) Die Untersuchung auf Ptomaïne ist in den nachfolgenden Gang nicht aufgenommen worden, es muss in dieser Beziehung auf „Brieger: Untersuchungen über Ptomaine", Berlin 1885—86, verwiesen werden.

2) Die erforderliche Quantität Natronlauge wird gemessen.

Kolben mit einem starken Dampfstrom destillirt, welcher zweckmässig vorher ein gelind erhitztes Kupferrohr passirt [1]). Zu stark darf man dieses nicht erhitzen, da sonst die Skatolcarbonsäure zu einem beträchtlichen Theil verharzt. Ganz zu vermeiden ist diese Verharzung indessen in keinem Fall. Die Dämpfe werden direct in Natronlauge geleitet, welche sich natürlich stark erhitzt.

Man thut gut, im Anfang den Dampfstrom nicht zu stark zu machen, da sonst zuviel von den Säuren unabsorbirt entweicht. Für die Bemessung der vorzulegenden Quantität Natronlauge giebt die vorhergehende Verarbeitung des Destillationsrückstandes hinreichenden Anhalt: man wird etwa dieselbe Quantität vorzulegen haben, welche man zur Alkalisirung des ersten sauren Aetherauszuges gebraucht hat. Die vollständige Austreibung der flüchtigen Säuren dauert ziemlich lange, 24—36 Stunden. Als Kriterium dient das Verhalten einer zur Probe vorgelegten sehr schwach alkalischen Flüssigkeit (1—2 ccm $^{1}/_{10}$ Normalnatronlauge enthaltend): ist diese nach einer Stunde noch alkalisch, so ist die Destillation als beendigt anzusehen.

Die gesammten alkalischen Lösungen werden auf dem Wasserbad eingedampft, nach dem Erkalten mit Salzsäure stark angesäuert [2]) und mit Aether ausgeschüttelt. Der beim Verdunsten der Aetherauszüge bleibende Rückstand wird aus einem Siedekölbchen mit eingesetztem Thermometer destillirt. Zuerst destilliren die flüchtigen Fettsäuren. Die Vorlage wird gewechselt, wenn der Siedepunkt auf etwa 260° gestiegen ist, und die Destillation fortgesetzt, bis sich nur noch ein geringer Rückstand im Kölbchen befindet. Man erhält so ein Gemisch von Phenylessigsäure und Phenylpropionsäure, aus welchem sich häufig, aber nicht constant, eine der beiden Säuren ausscheidet.

Eine glatte Trennung derselben ist zur Zeit noch nicht bekannt, zur Erkennung beider neben einander lässt sich entweder

1) Zeitschr. f. phys. Chemie, IX, S. 493.

2) Zur Erkennung der Gegenwart freier Salzsäure dient die Reaction einiger Tropfen der Flüssigkeit mit Methylviolet nach dem ersten Ausschütteln mit Aether.

das Verhalten im Thierkörper benutzen — Phenylpropionsäure geht in Hippursäure, Phenylessigsäure in Phenacetursäure über, welche leicht zu trennen sind[1]) —, oder eine der angegebenen Methoden ohne Vermittelung des Thierkörpers[2]). Will man nur die Gegenwart von Homologen der Benzoësäure constatiren, so genügt die Anstellung der Lücke'schen Reaction (siehe S. 212).

Die nach Abtreibung der flüchtigen Säure im Destillationskolben befindliche Lösung, welche nun also noch die Skatolcarbonsäure, Oxysäuren und Bernsteinsäure enthält, trübt sich allmälig beim Erkalten und setzt etwas harzige Substanz ab. Sie muss filtrirt werden, sobald sich die Trübung soweit verdichtet hat, dass die Filtration möglich ist (nach einigen Stunden). Aus dem klaren Filtrat setzen sich dann bei 24 stündigem Stehen in der Kälte, am besten im Eisschrank, kreidige weisse Körnchen von reiner Skatolcarbonsäure ab. Durch Einkochen der wässrigen von Skatolcarbonsäure getrennten Lösung auf das halbe Volumen im Kolben ist oft noch eine neue Ausscheidung von Scatolcarbonsäure zu erhalten, nie ist sie indessen ganz vollständig, ein Theil bleibt stets mit den aromatischen Oxysäuren und der Bernsteinsäure zusammen in der wässrigen Lösung zurück. Auch die Trennung der Oxysäuren und der Bernsteinsäure ist bisher nicht vollständig ausführbar. Schüttelt man die wässrige Lösung mit reinem Aether, so gehen die Oxysäuren nebst der noch vorhandenen Skatolcarbonsäure in den Aether über, aber auch etwas Bernsteinsäure, während der grössere Theil derselben in der wässrigen Lösung bleibt. Die aromatischen Oxysäuren erhält man durch Behandeln des beim Verdunsten der Aetherlösung bleibenden Rückstandes mit heissem Wasser etc. krystallisirt.

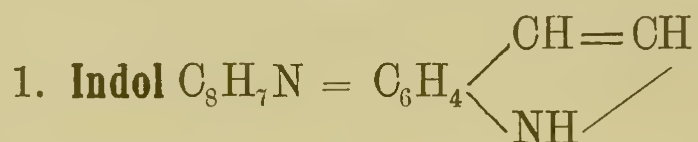
Zur Trennung der beiden Säuren, der Hydroparacumarsäure und der Paraoxyphenylessigsäure lässt sich nach E. Baumann

1) Zeitschrift f. phys. Chemie, IX, S. 503.

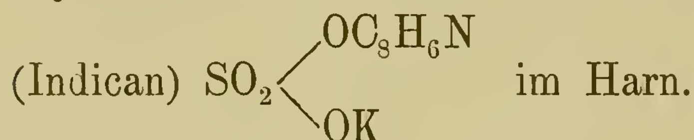
2) Zeitschr. f. phys. Chemie, X, S. 150 und H. Salkowski, Ber. d. d. chem. Ges., XVIII, S. 323.

das Verhalten zu Benzol benutzen, in welchem zwar beide Säuren schwierig, die Parahydrocumarsäure aber doch leichter löslich ist, wie die Paraoxyphenylessigsäure, eine glatte Trennungsmethode ist noch nicht bekannt.

Eigenschaften und Reactionen der erhaltenen Verbindungen.



krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden weissen Blättchen, ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Schmelzpunkt 52°. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform. Bringt man eine Lösung von Pikrinsäure in Ligroin zu der Lösung des Indols in Benzol, so scheiden sich glänzend rothe Nadeln einer Verbindung gleicher Molecüle Indol und Pikrinsäure aus. Mit Ammoniak destillirt liefert dieselbe Indol. — In den Thierkörper eingeführt wird Indol zu Indoxyl oxydirt und erscheint als Indoxylschwefelsaures Kali



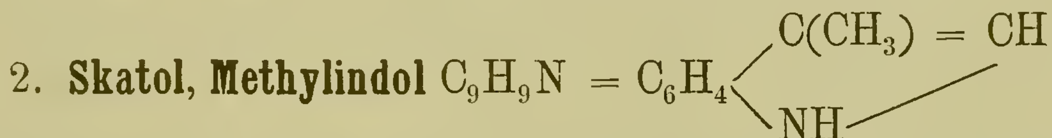
Reactionen des Indols.

a) Säuert man eine kaltgesättigte wässrige Lösung mit Salpetersäure an und setzt dann einige Tropfen Kaliumnitritlösung hinzu, so bildet sich ein flockiger, lebhaft ziegelrother Niederschlag von salpetersaurem Nitrosoindol, nach Nencki $C_{16}H_{13}(NO)N_2$, HNO_3. Sehr verdünnte Lösungen färben sich nur röthlich, schüttelt man sie dann mit Chloroform, so scheidet sich an der Berührungsgrenze des Chloroforms mit der wässrigen Flüssigkeit ein rothgefärbtes Häutchen aus.

b) Legal's Reaction. Zusatz einiger Tropfen Nitroprussidnatriumlösung (frisch herzustellen) bis zur deutlichen Gelbfärbung, dann einige Tropfen Natronlauge: tiefviolette

Färbung. Beim Ansäuern mit Eisessig wird die Flüssigkeit azurblau.

c) Sog. „Cholleraroth - Reaction". Sehr verdünnte Indollösungen, welche gleichzeitig ein Nitrit (salpetrigsaures Salz) enthalten, färben sich mit concentrirter Schwefelsäure prächtig purpurfarben. Diese Färbung geben auch Culturen der Cholerabacillen, weil sie gleichzeitig Indol und Nitrit enthalten. Die Natur des Farbstoffs ist nicht näher bekannt. Zur Anstellung der Reaction[1]) versetzt man 10 ccm sehr verdünnte Indollösung (von 0,03—0,05 p. M.) mit 1 ccm einer Kaliumnitritlösung von 0,02 pCt. mischt durch und unterschichtet die Flüssigkeit mit concentrirter Schwefelsäure: Purpurfärbung. Beim Neutralisiren mit Natronlauge wird die Flüssigkeit blaugrün. Die Reaction gelingt auch mit verdünnter Schwefelsäure beim Durchmischen damit. Bei der Anwendung auf Culturen ist sie nur dann beweisend für Cholerabacillen und einige andere Bacillenarten, wenn die angewandte Schwefelsäure absolut frei ist von salpetriger Säure.



2. **Skatol, Methylindol** $C_9H_9N = C_6H_4 \langle {C(CH_3) = CH \atop NH} \rangle$

Farblose glänzende Blättchen, mit Wasserdämpfen leichter flüchtig, als das Indol, von stechendem und wenn rein, kaum merklich fäcalem Geruch. Schmelzpunkt 95°. Noch schwerer in Wasser löslich, wie das Indol, leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol. — In den Organismus eingeführt, wird es zu Skatoxyl oxydirt, welches als Skatoxylschwefelsaures Kali $SO_2 \langle {OC_9H_8N \atop OK}$ im Harn erscheint (Brieger).

1) Virchow's Arch., Bd. 110, S. 366 (1887).

Reactionen des Skatols:

a) Skatol löst sich in concentrirter Salzsäure mit violetter Farbe.

b) Säuert man die wässrige Lösung mit Salpetersäure an und setzt dann einige Tropfen Kaliumnitritlösung hinzu, so entsteht keine Rothfärbung, wie beim Indol, sondern nur eine weissliche Trübung.

3. **Phenol** C_6H_5, OH

Siehe die Eigenschaften und Reactionen bei Harn S. 212.

4. **Parakresol** $C_6H_4\begin{cases} CH_3 \\ OH \end{cases}$

kommt mit anderen Kresolen (Ortho- und Meta-) gemischt im Steinkohlentheer vor; dasselbe ist in seinen äusseren Eigenschaften dem Phenol sehr ähnlich, jedoch leichter schmelzbar (36°) und weit schwerer löslich in Wasser, wie das Phenol. Wirkt stärker antiseptisch, wie dieses und ist weniger giftig. In den Organismus eingeführt, erscheint es grösstentheils als Parakresylschwefelsäure, welche auch im Pferdeharn vorkommt, zum Theil auch als Paraoxybenzoësäure im Harn. Neben dem Parakresol bilden sich bei der Fäulniss auch kleine Mengen der anderen Kresole.

Die Reactionen des Parakresols in wässriger Lösung sind denen des Phenols sehr ähnlich, die Reaction mit Eisenchlorid jedoch nicht blau, sondern schmutzig graublau.

5. **Phenylessigsäure** $C_6H_5-CH_2-COOH$

bildet grosse, äusserst dünne Blättchen, welche bei 76,5° schmelzen, sich leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser lösen, wenig in kaltem Wasser, wird durch Erhitzen mit Kaliumchromat und Schwefelsäure zu Benzoësäure oxydirt, geht im Organismus in Phenacetursäure $C_{10}H_{11}NO_3 = (C_6H_5CH_2CO)NH-CH_2-COOH$ über, welche im Harn erscheint und sich constant im Pferdeharn neben Hippursäure

findet. Characteristische Reactionen kommen der Phenylessigsäure nicht zu. Sie giebt die Lücke'sche Reaction mit Salpetersäure, wie die Benzoësäure. Zur Unterscheidung von der Phenylpropionsäure dient die grössere Löslichkeit ihres Zinksalzes[1]), ev. das Verhalten im Organismus.

6. **Phenylpropionsäure = Hydrozimmtsäure**



$$C_6H_5-CH_2-CH_2-COOH$$

bildet lange feine Nadeln vom Schmelzpunkt 48,5°, liefert beim Erhitzen mit Kaliumchromat und Schwefelsäure, wie die Phenylessigsäure, Benzoësäure. Die Löslichkeitsverhältnisse der Säure sind ebenso, wie die der Phenylessigsäure, das Zinksalz ist sehr schwer löslich. Im Organismus wird sie zu Benzoësäure oxydirt, welche als Hippursäure im Harn erscheint. Die Phenylpropionsäure ist die normale Vorstufe der Hippursäure.

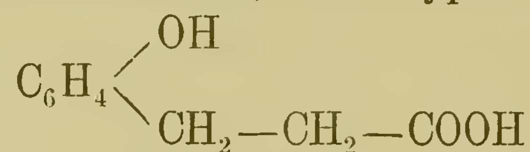
7. **Paraoxyphenylessigsäure** $C_6H_4\begin{cases}OH \\ CH_2-COOH\end{cases}$

krystallisirt aus Wasser in prismatischen, meist flachen, äusserst spröden Nadeln, die bei 148° schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, leicht in heissem, ebenso in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine wenig intensive, im ersten Moment grauviolette, dann schmutziggraue Färbung, giebt positive Reaction mit Millon's Reagens, sowie Trübung resp. Fällung mit Bromwasser. Wird, in den Organismus eingeführt, grösstentheils unverändert ausgeschieden, ein Theil geht in Oxyphenacetursäure über.

---

1) Zeitschr. f. physiol. Chemie, X, S. 150.

8. **Hydroparacumarsäure**, Paraoxyphenylpropionsäure



in ihren Eigenschaften der vorigen Säure sehr ähnlich, jedoch leichter löslich in Wasser und Benzol. Schmelzpunkt 127°. Kommt nach Baumann neben der vorigen Säure auch im Harn vor.

9. **Skatolcarbonsäure** $C_9H_8N-COOH$.

Krystallblättchen, die sich leicht in Alkohol und Aether lösen, weniger in heissem Wasser, noch weniger in kaltem, auch ziemlich schwer in Benzol. Schmelzpunkt 164°, zersetzt sich, über den Schmelzpunkt erhitzt, in Skatol und Kohlensäure. — In den Organismus eingeführt, wird sie unverändert ausgeschieden.

Reactionen der wässrigen Lösung (1 : 1000)[1].

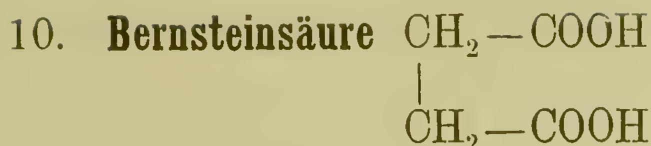
a) Versetzt man die Lösung mit einigen Tropfen reiner Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., dann mit einigen Tropfen 2 proc. Kaliumnitritlösung, so färbt sich die Lösung ziemlich schnell kirschroth, trübt sich dann unter Ausscheidung eines rothen Farbstoffs, welcher nicht mit salpetersaurem Nitrosoindol identisch ist.

b) Versetzt man die Lösung mit dem gleichen Volumen Salzsäure (von 1,2 spec. Gew.), dann mit einigen Tropfen schwacher (1—2 proc.) Chlorkalklösung, so färbt sie sich allmälig purpurroth und scheidet einen purpurrothen Niederschlag aus.

c) Versetzt man die Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure und einigen Tropfen sehr verdünnter Eisenchloridlösung und erhitzt, so färbt sich die Lösung noch vor dem Sieden kirschroth.

---

1) Zeitschr. f. phys. Chemie, IX, S. 24.



10. **Bernsteinsäure** CH_2-COOH
$\quad\quad |$
CH_2-COOH

Farblose, vierseitige Nadeln, vom Schmelzpunkt 180°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, schwer löslich in Aether.

Reactionen:

1. Im Glühröhrchen erhitzt, schmilzt die Säure und sublimirt unter theilweisem Uebergang in Bernsteinsäureanhydrid.

2. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verflüchtigt sie sich unter Bildung von Dämpfen, welche ausserordentlich stark zum Husten reizen.

3. Versetzt man die wässrige Lösung mit neutralem Bleiacetat, so bleibt sie zunächst klar, erwärmt man aber gelind und schüttelt die Mischung, so scheidet sich Bleisuccinat als schwerer krystallinischer Niederschlag aus.

Anhang I: **Reagentientabelle.**

Die im Text angegebenen Reagentien beziehen sich, wenn nichts Besonderes gesagt ist, stets auf Lösungen nachfolgender Concentration, resp. Substanzen, welche die folgenden Kriterien der Reinheit zeigen müssen.

Alkohol, muss farblos sein und beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen.

Aether, darf beim Verdunsten keinen sauer reagirenden oder riechenden Rückstand lassen.

Ammoniak, officineller Liquor Ammonii caustici von 0,96 D, ca. 10 pCt. NH_3 enthaltend.

Ammoniumcarbonat, 1 Th.[1]) käufliches Ammoniumcarbonat, 1 Th. Ammoniak, 4 Th. Wasser; muss vor der Anwendung einige Tage stehen.

Alkalische Chlorbaryumlösung, gleiche Volumina Barytwasser und Chlorbaryumlösung.

Barytwasser, 1 Th. krystallisirter Aetzbaryt in 15 Th. Wasser unter Erwärmen gelöst, nach dem Erkalten filtrirt.

Baryumnitrat, 1 : 12[2]).

Baryumchlorid, 1 : 10.

Baryumcarbonat, durch Ammoniumcarbonat aus Chlorbaryumlösung ausgefällt, gut ausgewaschen.

Bleiacetat, 1 : 10.

Bleiessig, Bleisubacetatlösung, käuflich (Liquor Plumbi acetici der Ph. g. III).

---

1) Unter „Theilen" sind stets Gewichtstheile zu verstehen.

2) Als Lösungsmittel ist stets destillirtes Wasser gemeint; 1 : 12 bedeutet: 1 Gew.-Th. Baryumnitrat in 12 Gew.-Th. Wasser gelöst.

Bromwasser, Wasser mit Ueberschuss von Brom geschüttelt, durch Absetzenlassen geklärt.

Chlorammonium, 1 : 10.

Chlorcalcium, trockenes reines Chlorcalcium 1 : 10.

Chlornatrium, kaltgesättigte Lösung (Wasser längere Zeit mit Ueberschuss von gepulvertem Chlornatrium geschüttelt), 100 ccm der Lösung enthalten 31,84 g Chlornatrium.

Chlorzinklösung, alkoholische; syrupdicke wässrige Lösung mit Alkohol bis zum specifischen Gewicht 1,20 verdünnt.

Cochenilletinctur, 5 g Cochenille mit 150 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser einige Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, abgegossen und filtrirt. Die rückständige Cochenille kann noch mehrmals auf's Neue benutzt werden.

Curcumapapier, gepulverte Curcumawurzeln mit Alkohol digerirt. Fliesspapier in die Lösung getaucht, an der Luft getrocknet.

Essigsäure, 30 pCt. wasserfreie Essigsäure enthaltend. Acid. acetic. dilut. der Ph. g. III.

Eisenchlorid, 3 : 100 oder 1 Th. Liquor ferri sesquichlor Ph. g. III. 10 Th. Wasser.

Ferrocyankalium, 1 : 10.

Kaliumchromat, gelbes chromsaures Kali K_2CrO_4, 1 : 20.

Kaliumnitrat, muss frei von Chloriden und Sulfaten sein.

Kalilauge, 1 Kalihydrat (Kali caustic. fus. puriss.), 2 Wasser.

Kupfersulfat, 1 : 10.

Magnesiumsulfat, kaltgesättigt.

Magnesiamischung, 1 Th. krystallisirtes Magnesiumsulfat oder -chlorid, 2 Th. Chlorammonium, 4 Th. Ammoniak, 8 Th. Wasser.

Millon's Reagens, 1 Th. Quecksilber mit 2 Th. Salpetersäure von 1,4 D bis zur völligen Lösung des Quecksilbers gelind erwärmt. 1 Vol. der Lösung mit 2 Vol. Wasser versetzt.

Molybdänsaures Ammon in saurer Lösung. 50 g molybdänsaures Ammon in 200 g Ammoniak gelöst, die Lösung in 750 g Salpetersäure von 1,2 D gegossen, einige Tage an einem gelind warmen Ort stehen gelassen, abgegossen.

Natronlauge, Liquor Natri caust. Ph. g. III von 1,17 D, 100 g enthalten ca. 15 g Natronhydrat.

Natriumcarbonat, entwässert und gesättigte Lösung, muss frei von Chloriden und Sulfaten sein.

Natriumphosphat Na_2HPO_4, 1 : 10.

Nessler'sches Reagens, 50 g Jodkalium in ebensoviel Wasser, dazu unter Erwärmen soviel Quecksilberchloridlösung, bis das Quecksilberjodid sich nicht mehr völlig löst; dazu 150 g Kalihydrat in 300 g Wasser gelöst, dann auf 1 l aufgefüllt, 5 ccm Quecksilberchloridlösung hinzu, durch Absetzenlassen geklärt. Die Lösung muss möglichst mit Quecksilberjodid gesättigt sein, sonst ist das Reagens nicht empfindlich.

Nylander'sche Lösung, 100 g Natronlauge von 1,119 D (10,33 NaHO) 4 g. Kaliumnatriumtartrat 2 g. Wismuthsubnitrat.

Oxalsaures Ammon, 1 : 25.

Quecksilberchlorid, 1 : 20.

Platinchlorid, muss sich klar in Alkohol lösen, 1 : 10.

Phosphorwolframsäure, 1 : 20, mit Salzsäure angesäuert.

Rhodankalium, 1 : 20.

Rosolsäure, 1 in 100 bis 200 Alkohol.

Salzsäure, von 1,124 D.

Salpetersäure, muss frei von Salzsäure und farblos, frei von salpetriger Säure sein, von 1,2 D.

Schwefelsäure, hierunter ist, wenn nichts anderes bemerkt ist, stets eine Säure verstanden, welche 200 g concentrirte Schwefelsäure im Liter enthält.

Silbernitrat, 1 : 30.

Weinsäure, in Pulverform.

Anhang II: **Tabellen über das specifische Gewicht einiger Flüssigkeiten.**

1. Natronlauge.

Spec. Gew. bei 15°	100 g enthalten NaHO in g	100 g enthalten Na_2O in g	Spec. Gew. bei 15°	100 g enthalten NaHO in g	100 g enthalten Na_2O in g
1,428	38,98	30,22	1,239	19,49	15,11
1,419	38,20	29,61	1,228	18,71	14,50
1,410	37,43	29,01	1,217	17,93	13,90
1,401	36,64	28,40	1,205	17,14	13,29
1,392	35,87	27,80	1,194	16,37	12,69
1,383	35,09	27,20	1,184	15,58	12,08
1,376	34,31	26,59	1,173	14,81	11,48
1,366	33,52	25,98	1,163	14,02	10,87
1,358	32,75	25,38	1,152	13,25	10,27
1,350	31,97	24,78	1,142	12,47	9,67
1,342	31,18	24,17	1,133	11,69	9,06
1,334	30,41	23,57	1,123	10,91	8,46
1,327	29,62	22,96	1,113	10,13	7,85
1,319	28,85	22,36	1,104	9,35	7,25
1,314	28,24	21,89	1,094	8,57	6,64
1,305	27,29	21,15	1,085	7,79	6,04
1,298	26,51	20,55	1,076	7,02	5,44
1,291	25,73	19,94	1,067	6,23	4,83
1,284	24,95	19,34	1,058	5,45	4,23
1,277	24,16	18,73	1,050	4,67	3,62
1,264	22,60	17,52	1,041	3,89	3,02
1,257	21,83	16,92	1,033	3,11	2,41
1,251	21,04	16,31	1,024	2,33	1,81
1,245	20,27	15,71	1,016	1,56	1,21

2. Kalilauge.

Spec. Gew. bei 15°	100 g enthalten		Spec, Gew. bei 15°	100 g enthalten	
	KHO in g	K_2O in g		KHO in g	K_2O in g
1,634	57,5	48,3	1,190	21,4	18,0
1,580	53,2	44,7	1,162	18,6	15,6
1,53	49,4	41,5	1,134	15,7	13,2
1,483	45,8	38,5	1,108	12,9	10,8
1,438	42,1	35,4	1,083	10,1	8,4
1,397	38,9	32,7	1,067	8,2	6,9
1,357	35,9	30,2	1.060	7,4	6,2
1,320	32,7	27,5	1,052	6,4	5,4
1,285	29,8	25,0	1,045	5,6	4,7
1,252	27,0	22,7	1,037	4,5	3,8
1,220	24,2	20,3	1,022	2,6	2,2

3. Ammoniak.

Spec. Gew. bei 16°	100 g enthalten NH_3 in g	Spec. Gew. bei 16°	100 g enthalten NH_3 in g	Spec. Gew. bei 16°	100 g enthalten NH_3 in g
0,905	25,39	0.9526	11,75	0,9588	10,12
0,925	19,54	0,9536	11,50	0,9539	10,00
0,932	17,52	0,9545	11,25	0,9579	9,87
0,938	15,88	0.9555	11,00	0,9602	9,75
0,943	14,53	0,9559	10,87	0,9607	9,62
0,947	13,46	0,9569	10,62	0,9616	9,37
0.9517	12,00	0,9578	10,37	0,9626	9,12

4. Salzsäure.

Spec. Gew. bei 15°	100 g enthalten HCl in g	Spec. Gew. bei 15°	100 g enthalten HCl in g	Spec. Gew. bei 15°	100 g enthalten HCl in g
1,1910	38,738	1,1661	33,437	1,1389	28,136
1,1893	38,330	1,1641	33,029	1,1369	27,728
1,1875	37,923	1,1620	32,621	1,1349	27,321
1,1859	37,516	1,1599	32,213	1,1328	26,913
1,1846	37,108	1,1578	31,805	1,1308	26,505
1,1822	36,700	1,1557	31,398	1,1287	26,098
1,1802	36,292	1,1536	30,990	1,1267	25,690
1,1782	35,882	1,1515	30,582	1,1247	25,282
1,1762	35,476	1,1494	30,147	1,1226	24,874
1,1741	35,068	1,1473	29,767	1,1206	24,466
1,1721	34,660	1,1452	29,359	1,1185	24,058
1,1701	34,252	1,1431	28,951	1.1164	23,650
1,1681	33,845	1,1410	28,544	—	—

5. Salpetersäure.

Spec. Gew. bei 15°	100 g enthalten		Spec. Gew. bei 15°	100 g enthalten	
	HNO_3 in g	N_2O_5 in g		HNO_3 in g	N_2O_5 in g
1,520	97,00	83,14	1,363	58,00	49,71
1,509	94,00	80,57	1,346	55,00	47,14
1,499	91,00	78,00	1,335	53,00	45,40
1,488	88,00	75,43	1,317	49,97	42,83
1,477	85,00	72,89	1,298	47,18	40,44
1,467	82,00	70,28	1,274	43,53	37,31
1,456	79,00	67,71	1,251	40,00	34,28
1,442	75,00	64,28	1,225	36,00	30,89
1,432	72,39	62,05	1,198	32,00	27,43
1,419	69,20	59,31	1,185	30,00	25,71
1,405	66,00	56,57	1,179	29,00	24,85
1,393	63,59	54,50	1,172	28,00	24,00
1,374	60,00	51,43	—	—	—

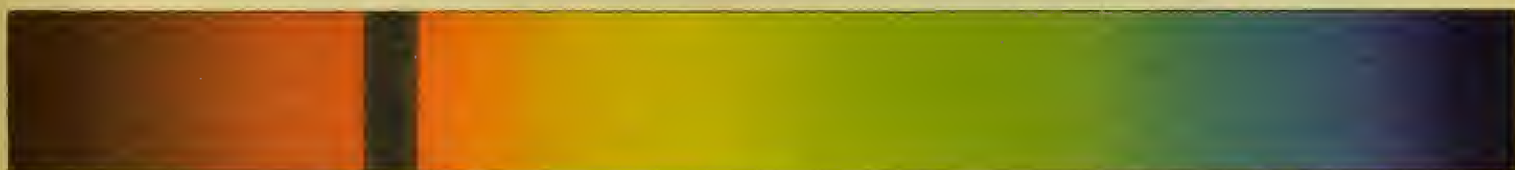
6. Alkohol.

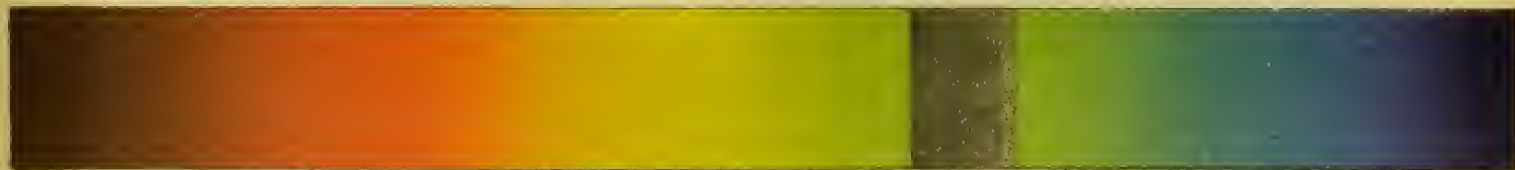
Spec. Gew. bei 15,6°	Volum-procente.	Gewichts-procente.	Spec. Gew. bei 15,6°	Volum-procente.	Gewichts-procente.
0,8941	68	60,38	0,8488	85	79,50
0,8917	69	61,42	0,8458	86	80,71
0,8892	70	62,50	0,8428	87	81,94
0,8867	71	63,58	0,8397	88	83,19
0,8842	72	64,66	0,8365	89	84,46
0,8817	73	65,74	0,8332	90	85,75
0,8791	74	66,83	0,8299	91	87,09
0,8765	75	67,93	0,8265	92	88,37
0,8739	76	69,05	0,8230	93	89,71
0,8712	77	70,18	0,8194	94	91,07
0,8685	78	71,31	0,8157	95	92,46
0,8658	79	72,45	0,8118	96	93,89
0,8631	80	73,59	0,8077	97	95,34
0,8603	81	74,74	0,8034	98	96,84
0,8575	82	75,91	0,7988	99	98,39
0,8547	83	77,09	0,7939	100	100
0,8518	84	78,29	—	—	—

Erklärung der Spectraltafel.

No. 1: Oxyhämoglobin.
No. 2: Reducirtes Hämoglobin.
No. 3: Methämoglobin (in neutraler resp. minimal alkalischer Lösung).
No. 4: Hämatin in saurer alkoholischer Lösung.
No. 5: Reducirtes Hämatin in alkalischer Lösung.
No. 6: Hämatoporphyrin in saurer Lösung.
No. 7: Urobilin.



W. A. Meyn chromolith.

Alphabetisches Sachregister.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Z.

Gedruckt bei L. Schumacher in Berlin.

